

UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO / EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA  
BILBOKO INGENIARITZA ESKOLA  
INGENIARITZA KIMIKOA ETA INGURUMENAREN INGENIARITZA SAILA

**Doktorego Tesia**

**KARBONO ZUNTZEZKO MATERIAL  
KONPOSATUEN PIROLISI BIDEZKO  
BIRZIKLAPENA**

*Materialen eta Prozesu Iraunkorren Ingeniaritza Doktoregoa*

**Naia Gastelu Otazua**

[naia.gastelu@ehu.eus](mailto:naia.gastelu@ehu.eus)

Tesi zuzendariak:

Isabel de Marco Rodriguez Unibertsitateko Katedraduna eta Doktorea  
Alexander López Urionabarrenechea Doktorea

2020, Bilbao



*Nekeetan irria eta indarra eman didazuen guztioi,*



*Hurrengo hiruzpalau hitzak nire biziko etapa hau nirekin hasi, bizi edota amaitu duzuenori eskeini nahi dizkizuet.*

*Hasteko, nire tesi-zuzendari izan zareten Alex eta Isabeli. Eskerrik asko, bihotzez, Alex, nigan izandako konfiantza, eskainitako denbora, profesionalki eta pertsonalki hazteko emandako babes eta aukerengatik. Muchas gracias, Isabel por tu confianza, apoyo y dedicación. Ezin ahaztu laborategian, saileko pasabideetan, bulegoetan, “office”ean eta batez ere, bekadunen gelan, eguneroko buruhaustean, aurkikuntzetan, nire garrazi, barre, negar, haserre eta beldurrak entzun eta ulertu dituzuen bataila-lagunak: Mila esker, Gracias, Thank You, denoi. Honekin batera, SuPrEn ikerketa taldeko kide guztiak aipatu nahi ditut nire formakuntzaren parte izanagatik eta batez ere eskerrik asko Mari Feli, momentu oro zure jakintza eta laguntza eskaini eta ematearren.*

*Ibilbide honetan, euskarri ezinbesteko eta ezinhobe izan zareten familia eta lagunei, bihotzez, mila-mila esker, batez ere, momentu latzenetan aurrera jarraitzeko indarra eta ixtera noan nire biziko etapa hau hasi nuen bezain irrifartsu bukatzen laguntzeagatik.*

*Amaitzeko, Eusko Jaurlaritzari (2015-2016 ikasturtean doktoreak ez diren ikertzaileak prestatzeko Doktoratu Aurreko Programako laguntza), Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) (PPM 12/11) eta Lehiakortasun eta Ekonomia Ministerioari (CTM2013-48887-C2-1-R) eskerrak eman nahi dizkiet doktorego-tesiko jarduerak ekonomikoki laguntzearren.*



---

***AURKIBIDEA***

---





## AURKIBIDEA

LABURPENA .....	1
ABSTRACT .....	7
RESUMEN .....	13
1. KAPITULUA: Aurrekariak: Karbono-zuntzaren ibilbidea eta norabidea .....	19
<b>1.1 Karbono-zuntza .....</b>	<b>21</b>
<b>1.2 Material konposatuen fabrikazioa .....</b>	<b>24</b>
1.2.1 Konposite-materialen hautespena.....	24
1.2.2 Material konposatuen ekoizpen-prozesuak .....	25
1.2.2.1 Esku bidezko ijezketa edo <i>Hand Lay-Up</i> .....	25
1.2.2.2 Zinten kokatze automatikoa edo <i>Automatic Tape Laydown (ATL)</i> .	26
1.2.2.3 Zuntz-xerloen kokatzea edo <i>Fibre Placement (FP)</i> .....	27
1.2.2.4 Harilketa bidezko ekoizpena edo <i>Filament Winding</i> .....	28
1.2.2.5 Pultrusioa .....	29
1.2.2.6 Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo <i>Resin Transfer Molding (RTM)</i> .....	30
1.2.2.7 Hutsarekin lagundutako erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo <i>Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)</i> .....	31
<b>1.3 Karbono-zuntz hondakinak.....</b>	<b>33</b>
<b>1.4 Birziklapen teknikak .....</b>	<b>36</b>
1.4.1 Birziklapen mekanikoa .....	36
1.4.2 Birziklapen kimikoa .....	38
1.4.3 Ohantze fluidizatuko oxidazio kontrolatua.....	38
1.4.4 Pirolisia.....	39
<b>1.5 Pirolisia industria mailan.....</b>	<b>41</b>
<b>1.6 Pirolisi prozesua sakontasunean .....</b>	<b>42</b>
1.6.1 Pirolisi-prozesuaren azalpen teorikoa.....	42
1.6.2 Karbono-zuntz hondakinen pirolisi-prozesuaren optimizazioa.....	44
1.6.2.1 Lurrunen tratamendua .....	45
1.6.2.1.1 Tratamendu termikoa .....	45
1.6.2.1.2 Tratamendu termo-katalitikoa .....	45

2.	KAPITULUA: Tesiaren helburuak eta nondik norakoak.....	49
3.	KAPITULUA: Prozedura esperimental.....	53
<b>3.1</b>	<b>Laginak.....</b>	<b>54</b>
3.1.1	Polibenzoxazina prepeg-a .....	54
3.1.2	Epoxi prepeg-a .....	56
3.1.3	CFRP ondua.....	61
<b>3.2</b>	<b>Saiakuntzak.....</b>	<b>64</b>
3.2.1	Pirolisia.....	64
3.2.1.1	Gauzatutako pirolisi-saiakuntzak.....	68
3.2.2	Oxidazioa.....	73
3.2.2.1	Oxidazio-saiakuntzak.....	73
<b>3.3</b>	<b>Katalizatzaileak.....</b>	<b>75</b>
3.3.1	Zeolita komertziala .....	75
3.3.2	Nikeldun katalizatzaile komertzialak .....	76
3.3.3	Nikela gehitutako zeolita komertziala .....	76
3.3.4	Laborategian ekoiztutako 1Pd10Co30Ni/Olibinoa .....	77
3.3.5	Katalizatzailearen kokapena .....	77
3.3.5.1	Monolitoen inpregnazioa .....	77
3.3.5.2	Ohantze finkoa .....	78
<b>3.4</b>	<b>Betegarriak.....</b>	<b>80</b>
<b>3.5</b>	<b>Karakterizazioa eta teknika analitikoak .....</b>	<b>82</b>
3.5.1	Hasierako laginen ezaugarritzea.....	82
3.5.1.1	Analisi elementala (C, H, N, S, Cl) .....	82
3.5.1.2	Analisi termograbitmetrikoa .....	84
3.5.1.2.1	Analisi termograbitmetriko dinamikoa .....	84
3.5.1.2.2	Bat-bateko analisisia .....	84
3.5.1.3	Goi Bero Ahalmena (GBA) .....	85
3.5.1.4	Karbono-zuntz kantitatearen zehaztapena .....	85
3.5.1.5	Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa .....	85
3.5.2	Pirolisi solidoen ezaugarritzea.....	86
3.5.2.1	Analisi elementala (C, H, N, S) .....	86
3.5.2.2	Analisi termograbitmetrikoa .....	86

3.5.2.3	Goi Bero Ahalmena (GBA) .....	86
3.5.3	Pirolisi-gasen ezaugarritzea .....	86
3.5.3.1	Gasen konposizio ezagupen prozesua.....	87
3.5.3.2	Gasen Goi Bero Ahalmenaren kalkulua (GBA) .....	89
3.5.4	Pirolisi-likidoen ezaugarritzea .....	89
3.5.4.1	Zentrifugazioa .....	90
3.5.4.2	Gas kromatografo-masa espektrometro (GK/ME) analisisa .....	90
3.5.4.3	Analisi elementala (C, H, N, S) .....	91
3.5.5	Katalizatzaileen ezaugarritzea .....	91
3.5.5.1	Analisi kimikoa.....	91
3.5.5.2	N <sub>2</sub> bidezko adsortzio fisikoa .....	92
3.5.5.3	CO bidezko adsortzio kimikoa .....	92
3.5.5.4	H <sub>2</sub> bidezko tenperatura programatuko erredukzioa .....	92
3.5.5.5	NH <sub>3</sub> bidezko desortzio termiko programatua .....	93
3.5.5.6	X-izpien bidezko difrakzioa.....	93
3.5.6	Betegarrien ezaugarritzea .....	94
<b>3.6</b>	<b>Material konposatuaren fabrikazioa .....</b>	<b>95</b>
<b>3.7</b>	<b>Material konposatuen karakterizazioa.....</b>	<b>99</b>
3.7.1	Eroankortasun elektrikoa .....	100
3.7.2	Makurdura-saiakuntza .....	101
3.7.3	Lamina arteko erresistentzia.....	102
3.7.4	Trakzio-saiakuntza.....	103
<b>3.8</b>	<b>Karbono-zuntzaren karakterizazioa.....</b>	<b>105</b>
3.8.1	Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa .....	105
3.8.2	X-izpien bidezko difrakzioa .....	105
4.	KAPITULUA: Emaitzak eta emaitzen eztabaida .....	107
<b>4.1</b>	<b>Laginen karakterizazioa .....</b>	<b>109</b>
4.1.1	Karbono-zuntz kantitatearen zehaztapena eta ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa .....	109
4.1.2	Analisi termograbitmetriko dinamikoa.....	111
4.1.3	Analisi elementala eta bat-bateko analisisa.....	114

<b>4.2</b>	<b>Katalizatzaileen karakterizazioa .....</b>	<b>118</b>
4.2.1	Gainazal-azalera, porositatea eta analisi kimikoa.....	118
4.2.2	Gainazal aktiboa eta metalen sakabanaketa.....	119
4.2.3	Erredukzio-tenperatura .....	120
4.2.4	Partikula kristalinoak.....	122
4.2.5	Azidotasuna .....	123
<b>4.3</b>	<b>Betegarrien karakterizazioa .....</b>	<b>125</b>
<b>4.4</b>	<b>Polibenzoxazina prepeg-arekin egindako saiakuntzak: CFRP birziklapen prozesuaren hasierako ezagutza.....</b>	<b>128</b>
4.4.1	Pirolisi beroketa-abiadura desberdinen eragina.....	128
4.4.1.1	Pirolisi-errendimenduak eta gas eta likidoen karakterizazioa .....	128
4.4.1.2	Pirolisi-solidoen karakterizazioa.....	132
4.4.2	Pirolisi-lurrunen tratamendu termiko eta termokatalitiko .....	136
4.4.2.1	Katalizatzaileen eragina .....	136
4.4.2.2	Betekin desberdinen eragina .....	140
<b>4.5</b>	<b>Epoxi prepeg-arekin egindako saiakuntzak: CFRP birziklapen prozesuaren optimizazioa .....</b>	<b>145</b>
4.5.1	Betekin desberdinen eragina.....	145
4.5.2	Bideragarritasun ekonomikoaren bila.....	150
4.5.2.1	Pirolisi-solidoen karakterizazioa.....	157
4.5.3	Pirolisi-lurrunen tratamenduaren optimizazioa .....	160
4.5.3.1	Temperaturaren eragina lurrunen tratamenduan .....	161
4.5.3.2	Katalizatzailearen eragina lurrunen tratamenduan .....	165
4.5.3.3	Pirolisi-lurrunen tratamenduaren beharrezana .....	168
4.5.3.4	Likidoen analisia.....	169
<b>4.6</b>	<b>Solido pirolisatuaren egokitzapena eta karakterizazioa .....</b>	<b>177</b>
4.6.1	Solido pirolisatuaren konposizioa .....	177
4.6.2	Oxidazio kontrolatuaren optimizazioa.....	179
4.6.2.1	Emaitza matematikoen egiaztapen esperimentalak .....	182
<b>4.7</b>	<b>CFRP onduaren birziklapen-bideragarritasuna .....</b>	<b>185</b>
4.7.1	Pirolisi frogak CFRP onduarekin .....	185
4.7.2	Oxidazio frogak CFRP onduarekin .....	187

4.7.2.1 Berreskuratutako karbono-zuntzaren karakterizazio morfologikoa	189
4.7.2.1.1 Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa.....	189
4.7.2.1.2 X-izpien bidezko difrakzioaren neurketa .....	193
4.7.2.2 Karbono-zuntz berreskuratua baliatuz ekoiztutako material konposatuaren karakterizazioa .....	195
4.7.2.2.1 Eroankortasun elektrikoa.....	196
4.7.2.2.2 Propietate mekanikoak .....	198
4.7.2.2.2.1 Trakzio-saiakuntza.....	198
4.7.2.2.2.2 Makurdura-saiakuntza .....	200
4.7.2.2.2.3 Laminarteko erresistentziaren neurketa.....	201
5. KAPITULUA: Ondorioak .....	203
6. KAPITULUA: Etorkizuneko lana .....	211
7. KAPITULUA: Erreferentziak .....	215
I. Eranskina: Doktorego Tesiarekin lotutako patentea, argitalpenak, kongresu desberdinetan egindako ekarpenak eta saria.....	231



---

*Taulen aurkibidea*

---





## 8. Taulen aurkibidea

1. Taula. Fabrikazio-prozesu desberdinetan erabilitako konposite-materialak [7]. .....	24
2. Taula. Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo Resin Transfer Molding (RTM) teknika erabiliz ekoiztutako produktuen aplikazioak [7]. .....	31
3. Taula. Karbono-zuntza birziklatzeko tekniken abantailak eta desabantailak [35]. ....	40
4. Taula. Ikerketa lanean erabilitako laginen sailkapena. ....	54
5. Taula. 7 µm-ko diametroa duen Toray T300/3k karbono-zuntzaren propietate nagusiak [96]. .....	56
6. Taula. M21 erretxinaren osagai kimikoak [99]. .....	59
7. Taula. T800S karbono-zuntzaren propietate nagusiak. ....	60
8. Taula. Epoxi erretxinan erabilitako osagaien propietateak Huntsman-en arabera. ....	61
9. Taula. LY556/XB 3473 sistema erabiltzeko Huntsman-ak eskainitako gomendioak eta datuak. ....	62
10. Taula. AS4C 3K karbono-zuntzaren propietate nagusiak. ....	63
11. Taula. Bahetu gabeko betegarriaren partikula-tamaina banaketa. ....	69
12. Taula. Polibenzoxazina prepreg-a tratatu den pirolisi-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena. ....	70
13. Taula. Epoxi prepreg-a tratatu den pirolisi-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena. ....	71
14. Taula. CFRP ondua tratatu den pirolisi-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena. ....	72
15. Taula. Pirolisi-saiakuntzen ostean, jarraian egindako oxidazio-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena. ....	73
16. Taula. Pirolisi-saiakuntza hoztu eta gero egindako oxidazio-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena. ....	74
17. Taula. ZSM-5 (CBV 5524G) komertzialaren propietateak. ....	75
18. Taula. Katalco Johnson Matthey konpainiaren 57-4Q eta CRG-LH katalizatzaile komertzialen ezaugarriak. ....	76
19. Taula. Hodi-erreaktorearen baitako material-kantitatearen zehaztapena. ....	79
20. Taula. Ikerketa lanean erabili diren betegarrien partikula-tamaina. ....	80
21. Taula. DIONEX ICS-3000 kromatografo ionikoan erabilitako parametroak. ....	83
22. Taula. Analisi termograbitmetriko dinamikoaren lan-baldintzak. ....	84

23. Taula. Hezetasuna, materia lurrunkorra eta errautsak zehazteko bat-bateko analisiaren parametroak.....	85
24. Taula. GK-ETD/SID analisisian erabilitako metodoaren ezaugarriak.....	87
25. Taula. Gas-nahaste estandarraren H <sub>2</sub> eta N <sub>2</sub> kontzentrazioak.....	88
26. Taula. Gas-nahaste estandarraren CO eta CO <sub>2</sub> kontzentrazioak.....	88
27. Taula. Alkanoen gas-nahaste estandarraren kontzentrazioak.....	88
28. Taula. Alkenoen gas-nahaste estandarraren kontzentrazioak.....	88
29. Taula. H <sub>2</sub> eta CO <sub>2</sub> gas-nahastearen kontzentrazioak.....	88
30. Taula. Pirolisi gasean agertutako konposatu bakoitzaren GBA baldintza estandarretan (MJ m <sup>-3</sup> ) [118].....	89
31. Taula. GK/ME analizatzailearen lan-baldintzak.....	90
32. Taula. GK/ME analisisiko Aquo-thf metodoaren parametroak.....	91
33. Taula. GK/ME analisisiko Org-thf metodoaren parametroak.....	91
34. Taula. Karbono-zuntz kantitatearen zehaztapena karbono-zuntzeko material konposatuetan.....	109
35. Taula. Polibenzoxazina prepreg-a, epoxi prepreg-a, CFRP ondua, karbono-zuntz kantitatea zenbatesteko arau estandarra (ASTM D3171-76) erabiliz berreskuratutako karbono-zuntzen eta CFRP onduaren karbono-zuntzaren (KZ CFRP ondua) analisi elementala, bat-bateko analisia eta GBA-ren emaitzak.....	117
36. Taula. Katalizatzaileen ezaugarri fisiko-kimikoak.....	118
37. Taula. Katalizatzaileen gainazal azalera metaliko aktiboa (AMSA), metalen sakabanaketa (MD) eta adsorbitutako CO totala.....	119
38. Taula. Katalizatzaileen partikula kristalinoen tamaina Scherrer ekuazioa erabilia.....	123
39. Taula. Katalizatzaileen 85-900 °C arteko azidotasun totala, azidotasun ahula (< 250 °C), ertaina (250-450 °C) eta sendoa (450-900 °C) bereiziz.....	124
40. Taula. Betegarrien testura-propietateak.....	126
41. Taula. Beroketa-abiaduraren eragina aztertzen lortutako pirolisi-errendimenduak eta pirolisi gasen eta likidoen konposizioa.....	129
42. Taula. Pirolisi-solidoen eta hasierako polibenzoxazina prepreg-aren gainazal-zimurtasun parametro nagusienak.....	134
43. Taula. Pirolisi motelean (3 °C min <sup>-1</sup> ) eta pirolisi azkarrean (12 °C min <sup>-1</sup> ) lortutako solido-pirolisatuaren bat-bateko analisia (jaso bezala) eta analisi elementala (errautsik gabeko oinarri lehorrean).....	135

44. Taula. Katalizatzaile desberdinak erabiliz egindako pirolisi-saiakuntzetan lortutako pirolisi-errendimenduak (masaren %).	137
45. Taula. Katalizatzaile desberdinak erabiliz pirolisi-saiakuntzetan lortutako likido eta gasen konposizio kimikoa.	138
46. Taula. Betekin desberdinak erabiliz egindako pirolisi-saiakuntzetan lortutako pirolisi-errendimenduak (masaren %).	141
47. Taula. Pirolisi-saiakuntzetan lortutako likido eta gasen konposizio kimikoa.	142
48. Taula. Betekin desberdinak erabiliz epoxi prepreg-arekin egindako pirolisi-saiakuntzetan lortutako pirolisi-errendimenduak (masaren %) eta pirolisi gasen eta likidoen konposizioa.	147
49. Taula. Pirolisi-prozesua bideragarritasun ekonomikotik hurbilago egoteko egindako saiakuntzen pirolisi errendimenduak (masaren %), pirolisi gasen eta likidoen konposizioa eta batutako likidoen itxura.	152
50. Taula. Solido-pirolisatuaren bat-bateko analisia (jaso bezala) eta analisi elementala (errautsik gabeko oinarri lehorrean).	159
51. Taula. Pirolisi-lurrunen tratamenduaren optimizaziorako egindako zortzi saiakuntzen pirolisi-errendimenduak (masaren %), pirolisi gasen konposizioa eta batutako likidoen itxura.	162
52. Taula. Pirolisi-lurrunen tratamenduaren optimizaziorako egindako saiakuntzetan batutako likidoen konposizio kimikoa (ea = ez aurkitua).	171
53. Taula. Epoxi prepreg-arekin egindako saiakuntzetatik sortutako solido pirolisatuaren eta KZ-ren analisi elementala (errautsik gabeko oinarri lehorrean) eta bat-bateko analisia (jaso bezala).	177
54. Taula. 2 <sup>2</sup> diseinu faktorialerako esperimentu-matrizea, non X <sub>1</sub> temperaturaren faktore kodifikatua eta X <sub>2</sub> oxidazio-denboraren faktore kodifikatua baitira.	180
55. Taula. Pirolisi eta oxidazio prozesuaren osteko solido-errendimenduaren balioak (masaren %).	181
56. Taula. Pirolisi-oxidazio prozesua gauzatu den bi saiakuntzetako lan-baldintzak (oxidazio-denbora eta tenperatura) eta solido-errendimenduaren balioak (masaren %).	183
57. Taula. Pirolisi-prozesuaren lagin desberdinekiko moldakortasuna aztertzeko egindako saiakuntzen pirolisi-errendimenduak (masaren %), pirolisi gasen eta likidoen konposizioa eta batutako likidoen itxura.	186

58. Taula Oxidazio prozesua gauzatu den bi saiakuntzetako lan-baldintzak (oxidazio-denbora eta tenperatura), solido-errendimenduaren balioak (masaren %) eta hasierako CFRP laginen eta pirolisi-oxidazio osteko solidoaren itxura. ....	188
59. Taula. Karakterizazio morfologikoa egin zaien laginen laburpen taula. ....	189
60. Taula. Karbono-zuntz birjina (KZ-CFRP), lehenengo saiakuntzako behealdetik berreskuratutako karbono-zuntza (PirOxiCFRP1-B) eta bigarren saiakuntzako behealdetik berreskuratutako karbono-zuntzen (PirOxiCFRP2-B) diametroaren batezbesteko balioak. ....	192
61. Taula. X-izpien bidezko difrakzioan erdietsitako jatorrizko karbono-zuntzaren (KZ-CFRP) eta berreskuratutako karbono-zuntz laginen (PirOxiCFRP1-B, PirOxiCFRP1-G, PirOxiCFRP2-B eta PirOxiCFRP2-G) pikuen altuera erdiko zabalera eta difrakzio plano nagusiaren balioa ( $2\theta$ ). ....	195
62. Taula. Karakterizatutako laginen karbono-zuntz eta matrize kantitateak masa eta bolumen-ehunekotan. ....	195

---

*Irudien aurkibidea*

---



## **9. Irudien aurkibidea**

1. Irudia. Zuntz desberdinen propietateak [4]: a) Modulu altuko karbono-zuntza; b) Modulu ertaineko karbono-zuntza; d) Erresistentzia altuko karbono-zuntza; e) E motatako beira-zuntza; f) S motatako beira-zuntza; g) Aramida; h) Polietilenoa.....	21
2. Irudia. Karbono-zuntz kontsumo globalaren aurreikuspena [2].....	23
3. Irudia. Karbono-zuntz oihalaren ebaketa (ezkerra) eta erretxinaren baitako aire-burbuilen arrabola bidezko kanporaketa (eskuina) esku bidezko ijezketan [8].....	25
4. Irudia. Esku bidezko ijezketa erabiliz ekoiztutako kontainerra [8]. .....	25
5. Irudia. Prepreg zinten kokatze automatikoa edo Automatic Tape Laydown (ATL) teknikan erabiltzen den zinta-kokatzailea.....	26
6. Irudia. Zinten kokatze automatikoa edo Automatic Tape Laydown (ATL) teknika erabiliz ekoiztutako hegazkin-hegoa [9].....	27
7. Irudia. Zuntz-xerloen kokatzea edo Fibre Placement (FP) teknikarekin ekoiztutako pieza eta zuntz-xerlo kokatzailearen itxura. ....	27
8. Irudia. Harilketa bidezko ekoizpena edo Filament Winding teknikari dagokion ekoizpen prozesua [10]. .....	28
9. Irudia. Planeta arteko garraio sisteman (Interplanetary Transport System) erabiliko den SpaceX konpainiak ekoiztutako erregai gordailua. ....	28
10. Irudia. Pultrusio prozesuaren eskema [11]. .....	29
11. Irudia. Pultrusioaren bitartez ekoiztutako material konposatuz egindako autoen transmisio-ardatzak.....	29
12. Irudia. Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo RTM fabrikazio prozesuko etapak [12]. .....	30
13. Irudia. Hutsarekin lagundutako erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) teknikan erabilitako muntaia....	32
14. Irudia. EAEko hondakin kudeaketaren hierarkia.[18].....	35
15. Irudia. Karbono-zuntzezko MAT-a [27]. .....	37
16. Irudia. Mailu-errotaren argazkia eta eskema [28]. .....	37
17. Irudia. Ohantze fluidisatuko oxidazio prozesuaren eskema [6]. .....	39
18. Irudia. Cracking termikoaren adibide bat [28]. .....	42
19. Irudia. Krakeo termikoaren mekanismoa [42].....	43
20. Irudia. Benzoxazina monomero baten egitura molekularra [95]. .....	55

21. Irudia. Polibenzoxacina prepeg-tira bakana (ezkerra) eta errektorean sartu beharreko polibenzoxazina prepeg-multzoa (eskuina).....	56
22. Irudia. Karbono-zuntz multzoak 0° eta 90° norabideetan kokatzearen azalpen-eskema [4]. .....	56
23. Irudia. Epoxi-erretxinen baitako talde epoxidoaren egitura kimikoa [97]. .....	57
24. Irudia. Epoxi monomero baten egitura molekularra [95]. .....	57
25. Irudia. Norabide bakarreko karbono-zuntzeko prepeg-aren itxura. ....	58
26. Irudia. Saiakuntzetan erabilitako epoxi prepeg-biribilki hondakina eta silikonadun papera erakutsiz. ....	60
27. Irudia. Prepeg-hondakina errektoreran sartu aurretik.....	60
28. Irudia. Karbono-zuntzeko material konposatu onduaren itxura. ....	61
29. Irudia. Araldite LY556 aitzindariaren etiketa.....	62
30. Irudia. XB 3473 gogortzailearen etiketa.....	62
31. Irudia. Karbono-zuntzeko material-konposatuaren fabrikazioan erabilitako 5 Harness AS4C 3K karbono-zuntz ehunaren itxura. ....	63
32. Irudia. Pirolisi-planta pilotuaren fluxu-diagrama. ....	64
33. Irudia. Pirolisi-planta pilotuaren argazkia. ....	65
34. Irudia. Tratamendu termikoen errektorearen ebaketa-eskema. ....	65
35. Irudia. Hodi-errektorearen eskema. ....	67
36. Irudia. HZSM-5-aren itxura errektorean sartu aurretik. ....	76
37. Irudia. Kordierita zeramikazko monolitoaren itxura, hodi-errektorean sartzeko neurrira moztuta.....	78
38. Irudia. Hodi-errektorearen baitako katalizatzailearen kokapena. ....	80
39. Irudia. Plaka metalikoa, karbono-zuntz ehunen, hodi elikoidal eta sarrera-piezaren itxura.....	95
40. Irudia. Ehun zurigarriaren itxura material-konposatu onduaren ekoizpen prozesuan. ....	96
41. Irudia. Poliester oihalaren eta sare banatzailearen kokapena (ezkerrean) eta sare-erronboen erretxinaren elikadura-norabidearekiko kokapena (eskuinean).....	96
42. Irudia. Irteerako hodi elikoidal eta 3 ahodun plastikozko piezaren kokapena (ezkerrean) eta metalezko piezaren perimetroan masilla horiaren kokapena (eskuinean). ....	96
43. Irudia. VARTM bidez material konposatua fabrikatzeko muntaiaren azken itxura. 97	



44. Irudia. Erretxinaren degasifikazio prozesua (ezkerrean) eta erretxina eta gogortzailearen arteko nahastearen itxura (infusioa) egin aurretik (eskuinean).....	97
45. Irudia. Labearen kanpo itxura silikonazko sarrera eta irteera hodiak agerian (ezkerrean) eta VARIM prozesuaren erretxinaren infusio-unea (eskuinean).....	98
46. Irudia. VARIM fabrikazio-metodoaren bidez lortutako karbono-zuntzeko material konposatu ondua. ....	98
47. Irudia. Struers Labortom-3 diskodun ebakitzzailearen itxura. ....	99
48. Irudia. Eroankortasun altuko zilar-margoa (a), intentsitatea transmititzeko kobrezko harizpia (b) eta Araldite itsasgarriak (c). ....	101
49. Irudia. Hiru puntudun makurdura-saiakuntza muntaiaren itxura. ....	102
50. Irudia. Lamina arteko ebakidura erresistentzia neurtzeko saiakuntza-muntaia.....	103
51. Irudia. Trakzio-saiakuntza makinaren itxura.....	104
52. Irudia.Karbono-zuntz kantitatearen zehaztapenerako ASTM D3171-76 araua jarraituz lortutako karbono-zuntzen itxura: polibenzoxazina prepreg-aren karbono-zuntza (ezk.), epoxi prepreg-aren karbono-zuntza (erdian), CFRP onduaren karbono-zuntza (esk.). ....	110
53. Irudia. ASTM D3171-76 araua jarraituz berreskuratutako karbono-zuntzen eta CFRP ondua ekoizteko erabilitako karbono-zuntzaren ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa erabiliz lortutako irudiak: a) polibenzoxazina prepreg-aren karbono-zuntza; b) epoxi prepreg-aren karbono-zuntza; c) CFRP onduaren karbono-zuntza. ....	110
54. Irudia. Polibenzoxazina prepreg-aren hasierako laginaren analisi termograbitriko dinamikoaren grafikoa.....	111
55. Irudia. Epoxi prepreg-aren hasierako laginaren analisi termograbitriko dinamikoaren grafikoa.....	111
56. Irudia. CFRP onduaren hasierako laginaren analisi termograbitriko dinamikoaren grafikoa.....	112
57. Irudia. TPR analisiaren emaitzak.....	120
58. Irudia. Katalizatzaileen XRD profilak.....	122
59. Irudia. NH <sub>3</sub> -TPD analisiaren emaitzak .....	124
60. Irudia. Betegarrien adsortzio-isotermak. ....	125
61. Irudia. Material erregogorraren NH <sub>3</sub> -desortzio termiko programatua.....	127
62. Irudia. Material erregogorraren erredukzio termiko programatua.....	127
63. Irudia. Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoarekin lortutako solido pirolisatuaren irudiak: 12 °C min <sup>-1</sup> -ko beroketa-abiadura jasandako solido pirolisatua	

(ezkerrean) eta $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ -ko beroketa-abiadura jasandako solido pirolisatua (eskuinean).....	132
64. Irudia. $12\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (ezkerra) eta $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (eskuma) beroketa-abiaduraren ondorioz lortutako pirolisi-solidoen IAM ( $5\times 5\text{ }\mu\text{m}$ ) irudiak. ....	133
65. Irudia. Kondentsatuen baitako sailkapeneko elementuen errendimenduak hiru saiakuntzetan. ....	155
66. Irudia. Zehaztutako bi faktoreentzako domeinu esperimentalala aldagai kodifikatuak (ezkerra) eta aldagai errealak (eskuina) erabiliz.....	181
67. Irudia. Hiru dimentsioko erantzun-gainazalaren eta hasierako karbono-zuntz kantitatea zehazten duen gainazalaren (azalera urdina) arteko ebakidura.....	182
68. Irudia. Berreskuratutako karbono-zuntzen argazki eta SEM irudiak. ....	184
69. Irudia. Karbono-zuntzen luzetarako SEM irudiak: a) Karbono-zuntz birjina (KZ-CFRP); b) Lehenengo saiakuntzako behealdetik berreskuratutako karbono-zuntza (PirOxiCFRP1-B); c) Lehenengo saiakuntzako goialdetik berreskuratutako karbono-zuntza (PirOxiCFRP1-G), d) Bigarren saiakuntzako behealdetik berreskuratutako karbono-zuntza (PirOxiCFRP2-B) eta e) Bigarren saiakuntzako goialdetik berreskuratutako karbono-zuntza (PirOxiCFRP2-G). ....	190
70. Irudia. Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoan lortutako karbono-zuntzen zeharkako irudiak: a) Karbono-zuntz birjina (KZ-CFRP); b) Lehenengo saiakuntzako behealdetik berreskuratutako karbono-zuntza (PirOxiCFRP1-B); c) Bigarren saiakuntzako behealdetik berreskuratutako karbono-zuntza (PirOxiCFRP2-B). ....	192
71. Irudia. X-izpien bidezko difrakzioan erdietsitako jatorrizko karbono-zuntzaren (KZ-CFRP) eta PirOxiCFRP1 saiakuntzan berreskuratutako karbono-zuntz laginen (PirOxiCFRP1-B eta PirOxiCFRP1-G) difraktograma. ....	194
72. Irudia. X-izpien bidezko difrakzioan erdietsitako jatorrizko karbono-zuntzaren (KZ-CFRP) eta PirOxiCFRP2 saiakuntzan berreskuratutako karbono-zuntz laginen (PirOxiCFRP2-B eta PirOxiCFRP2-G) difraktograma. ....	194
73. Irudia. CFRP, MKB-PirOxi-CFRP1-B, MKB-PirOxi-CFRP1-G, MKB-PirOxi-CFRP2-B eta MKB-PirOxi-CFRP2-G laginen eroankortasun elektrikoaren batezbesteko balioak. ....	197
74. Irudia. Material konposatu birjinaren (CFRP) eta berreskuratutako karbono-zuntzekin ekoiztutako material konposatu birziklatuen (MKB-PirOxi-CFRP1-B, MKB-PirOxi-CFRP1-G, MKB-PirOxi-CFRP2-B eta MKB-PirOxi-CFRP2-G) Young Modulua.....	199

75. Irudia. Material konposatu birjinaren (CFRP) eta berreskuratutako karbono-  
zuntzekin ekoiztutako material konposatu birziklatuen (MKB-PirOxi-CFRP1-B, MKB-  
PirOxi-CFRP1-G, MKB-PirOxi-CFRP2-B eta MKB-PirOxi-CFRP2-G) makurdura  
saiakuntzako elastikotasun modulua. .... 200

76. Irudia. Material konposatu birjinaren (CFRP) eta berreskuratutako karbono-  
zuntzekin ekoiztutako material konposatu birziklatuen (MKB-PirOxi-CFRP1-B, MKB-  
PirOxi-CFRP1-G, MKB-PirOxi-CFRP2-B eta MKB-PirOxi-CFRP2-G) laminarteko  
erresistentzia maximoa. .... 201



---

*Akronimoen zerrenda*

---



## 1. Akronimoen zerrenda

Akronimoa	Esanahia
<b>AMSA</b>	<i>Active Metal Surface Area</i> (Gainazal azalera metaliko aktiboa)
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>ATL</b>	<i>Automatic Tape Laydown</i> (Prepreg Zinten kokatze automatikoa)
<b>BET</b>	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
<b>BJH</b>	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
<b>BN</b>	Baldintza Normalak
<b>CFRP</b>	<i>Carbon Fibre Reinforced Polymer/Plastic</i> (Karbono-zuntzez sendotutako polimerioak/plastikoak)
<b>CSi</b>	Silizio Karburoa
<b>DGBA</b>	<i>Diglizidil eter bisfenol A</i>
<b>DR</b>	<i>Dubinín-Radushkevich</i>
<b>DTG</b>	<i>Derivative Thermogravimetry</i> (Kurba termogravimetrikoaren lehen deribatua)
<b>EAE</b>	Euskal Autonomi Erkidegoa
<b>EHZ</b>	Europako Hondakin Zerrenda
<b>ETD</b>	Eroankortasun Termiko Detektagailua
<b>FCC</b>	<i>Fluid Cracking Catalysts</i> (Kraqueo Katalizatzaile Arina)
<b>FP</b>	<i>Fibre Placement</i> (Zuntz-xerloen kokatzea)
<b>FWHM</b>	<i>Full width at half maximum</i> (Pikuaren altuera erdiko zabalera)
<b>GBA</b>	Goi Bero Ahalmena

<b>GK</b>	Gas Kromatografoa
<b>GK/ME</b>	Gas kromatografia masa espektrometro detektagailuduna
<b>HAP</b>	Hidrokarburo Aromatiko Poliziklikoa
<b>HEZ</b>	Hondakinen Esparru Zuzentaruak
<b>HZSM-5</b>	Hydrogen Zeolite Socony Mobil-5
<b>IAM</b>	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Indar atomikoen mikroskopia)
<b>ICCD</b>	<i>International Centre for Diffraction Data</i> (Difrakzio datu-basearen nazioarteko zentrua)
<b>ICP/AES</b>	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission System</i> (Indukzio bidez akoplatutako plasma atomiko emisio-sistema)
<b>ILSS</b>	<i>Interlaminar Shear Strength</i> (Laminarteko ebakidura erresistentzia)
<b>IUPAC</b>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Kimika Puru eta Aplikatuko Nazioarteko Batasuna)
<b>KZ</b>	Karbono-zuntza
<b>ME</b>	Masa Espektrometroa
<b>MD</b>	<i>Metal Dispersion</i> (Metalen dispertsioa)
<b>PAN</b>	Poliakrilonitriloa
<b>PE</b>	Polietilenoa
<b>PET</b>	Polietileno tereftalatoa
<b>PP</b>	Polipropilenoa
<b>PS</b>	Poliestirenoa
<b>PVC</b>	Polikloruro biniloa
<b>Ra</b>	<i>Arithmetical mean deviation</i> (Desbideratzearen batezbesteko aritmetikoa)
<b>Rp</b>	<i>Maximum peak height</i> (Tontor-altuera maximoa)
<b>RTM</b>	<i>Resin Transfer Molding</i>

---



---

	(Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa)
<b>Rv</b>	<i>Maximum valley depth</i> (Haran-sakonera maximoa)
<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Ekorketa Bidezko Mikroskopia)
<b>SGIker</b>	Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorrak
<b>SID</b>	Sugar Ionizazio Detektagailua
<b>SuPrEn</b>	<i>Sustainable Process Engineering</i>
<b>TG</b>	Termograbimetria
<b>THF</b>	Tetrahidrofuranoa
<b>TPD</b>	<i>Thermal Programmed Desorption</i> (Desortzio termiko programatua)
<b>TPR</b>	<i>Temperature Programmed Reduction</i> (Tenperatura programatuko erredukzioa)
<b>TTE</b>	Tratamendu termikoen erreaktorea
<b>UD</b>	<i>Unidirectional</i> (Noranzko bakarra)
<b>USEPA</b>	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Ameriketako Estatu Batuetako Ingurumenaren Babeserako Agentziak)
<b>VARIM</b>	<i>Vacuum Assisted Resin Infusion Molding</i> (Hutsarekin lagundutako erretxina-infusio bidezko moldaketa)
<b>VARTM</b>	<i>Vacuum Assisted Resin Transfer Molding</i> (Hutsarekin lagundutako erretxina-transferentzia bidezko moldaketa)
<b>XRD</b>	<i>X Ray Diffraction</i> (X-izpien bidezko difrakzioa)

---



---

**LABURPENA**

---



## LABURPENA

Doktorego tesi honen helburua izaera edota jatorri desberdineko karbono-zuntzezko material konposatu (CFRP, ingelesez) hondakinen pirolisi bidezko birziklapen metodo orokorra ezartzea da: (1) karbono-zuntz berrerabilgarriak berreskuratu eta beraiekin material konposatu berriak ekoizteko eta (2) pirolisi-lurrinetatik abiatuz balio erantsi handiko produktuak lortzeko.

Azken hau, lehen aldiz ikertu da doktorego tesi honetan, orain arte aztertutako eta garatutako birziklapen-prozesu guztiak matrize polimerikoaren deskonposaketatik eratorritako lurrinak erretzera mugatu baitira.

Karbono zuntz birziklagarriak lortzeko, 500° C arteko pirolisi beroketa-abiadura motela eta jarraian, tenperatura berean garatzen den oxidazio kontrolatua ezarri behar da. Honez gain, balio erantsi handiko gasak eta likidoak lortzeko, pirolisi-lurrunen krakea eta erreformatua ahalbidetzen dituen bigarren etapa (termo-katalitikoa) diseinatu da, likidoan agertzen diren mundrunak deuseztatzeko eta gasen baitako H<sub>2</sub>/CO konposatuen presentzia handitzeko.

Pirolisi-saiakuntzak elkarren segidako bi errektorez osatutako instalazio batean egin dira: lehenengoa 3,5 L-ko tanke itxurako pirolisi-erreaktore bat da, bertan 100 g CFRP hondakin pirolisatzen direlarik; bigarrena, pirolisi-lurrinak balioztatzen diren 1 hazbeteko kanpo-diametroa eta 0,5 m-ko luzera duen hodi-erreaktore bat da.

Ikerketa honetan erabilitako CFRP hondakinak honakoak izan dira: polibenzoxazina matrize polimerikodun eta Toray T300/3k motako karbono-zuntzezko ehuna duen konposite aurre-inpregnatua (pre-prega), M21 epoxidun erretxina eta noranzko bakarreko T800S motako karbono zuntzak dituen pre-prega eta *Araldite LY 556* eta *Araldite XB 3473* osagaiak dituen epoxi-erretxina eta *AS4C 3K 5 Harness* motako karbono-zuntzezko ehuna duen CFRP ondua. Lagin hauek, solido pirolisatuak, berreskuratutako karbono-zuntzak, karbono-zuntz berreskuratuarekin ekoiztutako material konposatu berriak eta birziklapen prozesuko produktu likido eta gaseosoak honako teknika hauekin karakterizatu dira: digestio azido bidezko karbono-zuntz kantitatearen zehaztapen analisia, analisi elementala eta bat-bateko analisia, analisi termograbitmetriko dinamikoa, SEM analisia, X-izpien bidezko difrakzio analisia, eroankortasun elektrikoaren analisia, propietate mekanikoen analisia, likidoentzako

GC/MS kromatografia eta gasentzako GC/TCD-FID kromatografia eta goi bero ahalmenaren zehaztapena.

Lau atal nagusitan bereizi daiteke tesi hau:

1. Pirolisi eta pirolisi-lurrunen tratamendu termo-katalitikorako lan baldintzen lehen ikasketa fasea. Helburua hau izanik, pirolisi beroketa-abiadura desberdinen ( $3-12\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) eragina aztertzeaz gain, bigarren erreaktorearen baitako temperatura, katalizatzaile desberdinen presentzia (nikelaz dopaturiko HZSM-5 eta nikelean oinarritutako Katalco 57-4Q katalizatzaile komertziala) eta izaera edota partikula tamaina desberdineko betekinen eragina aztertu da. Pirolisi beroketa-abiadura egokiena  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  dela eta pirolisi-lurrunen tratamendurako,  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -an, material erregogorra den betekin partikula-tamaina txikiarekin ( $0,5-1\text{ mm}$ ) likido ekoizpen txikiena eta gas-kantitate handiena lortzen direla ikusi da.
2. CFRP laginen birziklapen prozesuaren optimizazioa, honakoak lortzea jomuga izanik: (1) likido-kantitatearen jaitsiera eta horrek dakarren gas errendimenduaren handipena eta (2) gasen kalitatearen hobekuntza, beraien baitako  $\text{H}_2$  presentzia handituz. Horretarako, temperatura ( $700\text{ }^{\circ}\text{C} - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) eta katalizatzaile desberdinak ezarri dira pirolisi-lurrunen tratamenduan. Hurrengo katalizatzaileak erabili dira: laborategian prestatutako  $1\text{Pd}10\text{Co}30\text{Ni}$ /Olibinoa, zeolita komertziala (HZSM-5) eta nikelean oinarritutako eta industrian lurrunen erreformaturako oso erabilia den katalizatzaile komertziala (Katalco CRG-LH). Gainera, atal honetan birziklapen prozesuaren bideragarritasun ekonomikoa lortzeko urratsak eman dira pirolisi eta pirolisi-lurrunen tratamenduko baldintzak egokituz. Pirolisi-lurrunen tratamenduari dagokionez,  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -an, material erregogorra den betekin partikula-tamaina txikiarekin ( $0,5-1\text{ mm}$ ) eta CRG-LH katalizatzailearekin, batutako likido ekoizpen txikiena eta % 93,2 (bol.%) sintesi-gasa, % 72,3 (bol.%)  $\text{H}_2$  izanik.
3. Pirolisi-solidoen egokitzapena eta karakterizazioa. Horretarako, *Esperimentuen Diseinuaren Teoria* aplikatu eta *Erantzun-Gainazalen Metodologia* (ingelesez, *Surface Response Methodology*) erabili da, teknikoki bideragarria eta karbono-zuntz berrerabilgarriak lortzeko baliagarria den pirolisi osteko oxidazio kontrolatua diseinatu. Bai matematikoki baita esperimentalki, oxidazio-denbora luzeak eta temperatura baxuak ezartzea eraginkorragoa dela karbono-zuntz garbiak berreskuratzeke ondorioztatu da, baldintza onenak hurrengoak izanik: oxidazio-

temperatura 500 °C eta oxidazio-denbora 165 min. Baldintza hauetan erretxina edota txar-ezabapen errendimendua % 98,2 izatea lortu da.

4. CFRP onduak birziklatzeko prozesuaren moldagarritasunaren ebaluazioa eta berreskuratutako karbono-zuntzekin material konposatu berriak ekoizteko aukeraren egiaztapena. Tesiaren atal hau Mostoleseko kanpuseko Universidad Rey Juan Carlos unibertsitateko Matematika Aplikatua, Materialen Zientza eta Ingeniaritza eta Teknologia Elektronikoa Sailean garatu da, Materialen Zientza eta Ingeniaritza Metalurgikoaren ezagutza-arloko laborategietan. Bertan, karbono-zuntz berreskuratuekin ekoiztutako material konposatuaren eta karbono-zuntz birjinekin ekoiztutako material konposatuaren propietate mekanikoak, SEM irudiak eta eroankortasun elektrikoaren emaitzak erkatu dira. *Young* modulua eta makurdura-elastikotasun moduluak berebiziko garrantzia duten erabileretan ez duela berealdiko garrantzirik karbono-zuntzen gainazala % 100ean garbi egoteak ondorioztatu da alde batetik. Laminarteko-erresistentzia jokoan dagoen erabileretan, aldiz, karbono-zuntzen gainazala gero eta garbiagoa, orduan eta laminarteko erresistentzia handiagoa lortzen dela ikusi da erretxina berriaren itsasgarritasuna hobetzen delako.





---

**ABSTRACT**

---



## ABSTRACT

This thesis is devoted to establish a general pyrolysis method to recycle different types of CFRP (Carbon Fibre Reinforced Polymers), regardless of the resin type and the origin of the waste. The objective is on the one hand, to recover reusable carbon fibers for re-manufacturing new composite materials and, on the other hand, to obtain high added-value products from the thermal decomposition of the polymeric matrix. This second objective has been developed in this doctoral thesis for the first time, since all the up-to-day studied and developed CFRP waste recycling processes burn the vapors derived from the volatilization of the polymeric matrix.

In order to obtain recyclable carbon fibers, a slow pyrolysis process at 500 °C and a mild oxidation post-treatment after the pyrolysis treatment at the same temperatures is required. In order to obtain high value gases and liquids, it is necessary to perform a second thermo-catalytic step for pyrolysis vapors upgrading by cracking and reforming so that tars are eliminated and H<sub>2</sub>/CO is maximized.

The pyrolysis experiments have been carried out in an installation composed of two reactors connected in series: a first non-stirred batch, tank shaped, 3.5 L pyrolysis reactor, where 100 g of CFRP are pyrolyzed and oxidized, and a second tubular reactor, 1 inch outside diameter and 0.5 m long, where the pyrolysis vapors upgrading takes place.

The CFRP samples used for this study were pre-pregs composed by poly(benzoxazine) polymer and Toray T300/3k carbon fiber fabric, pre-pregs composed by epoxy M21 polymer and unidirectional T800S carbon fibers and cured CFRP composed by epoxy polymer made of *Araldite LY 556 and Araldite XB 3473* and *AS4C 3K 5 Harness* carbon fiber fabric. These samples, as well as the pyrolysis solid, the recovered carbon fibers, the re-manufactured composites, and the liquid and gases products, have been thoroughly characterized. The analytical techniques employed are the following: carbon fiber determination by acid digestion, proximate and ultimate analyses, thermo-gravimetric analyses, SEM analysis, X-ray diffraction analysis, electrical conductivity analysis, mechanical properties analysis, GC/MS for the liquids and GC/TCD-FID and higher heating value determination for the gases.

This thesis work is divided in four main stages:

1. A preliminary study of the appropriate operating conditions for the pyrolysis and pyrolysis vapors thermo-catalytic treatment. With this aim, the effect of the heating rate ( $3\text{-}12\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) of the pyrolysis reactor, as well as the influence of the temperature, catalysts (nickel-doped HZSM-5 and the commercial nickel-based catalyst Katalco 57-4Q) and different solid bed materials, regarding particle size and nature, of the tubular reactor were studied. The most suitable heating rate for pyrolysis is  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . For the treatment of pyrolysis vapors, it has been observed that at  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  and in the presence of a solid bed composed by refractory material with  $0.5\text{-}1\text{ mm}$  particle size, it is possible to decrease the production of liquid and increase the amount of gas.
2. Optimization of CFRP recycling process to enhance the gas yield to the detriment of the liquids production and to optimize the gas composition to achieve high quality gases like  $\text{H}_2$ . Thus, different temperatures ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and different catalysts for the pyrolysis vapors upgrading (cracking and reforming) were studied. The following catalysts were tested: a homemade  $1\text{Pd}10\text{Co}30\text{Ni}$ /Olivine, a commercial zeolite (HZSM-5) and a commercial catalyst (Katalco CRG-LH) also based on Ni and widely used in industry for steam reforming. Furthermore, several steps towards economic viability of the recycling process were taken by adjusting the operating conditions of the pyrolysis and the pyrolysis vapors treatment processes. The best results (the least amount of liquid and  $93.2\text{ }%$  (vol.%) of synthesis gas with  $72.3\text{ }%$  (vol.%) of  $\text{H}_2$ , were obtained when working at  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  in the tubular reactor in the presence of the CRG-LH catalyst and refractory based solid bed ( $0.5\text{-}1\text{ mm}$ ).
3. Conditioning and characterization of the pyrolysed solid taking to practice the Theory of the Design of Experiments and using the Surface Response Methodology, in order to design a technical feasible mild oxidation post-treatment to achieve reusable carbon fibers. It has been proved both mathematically and experimentally, that the establishment of long oxidation times and low temperatures is the most effective way for recovering clean carbon fibers, being the best operating conditions  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 165 minutes of oxidation time. Under these conditions, a  $98.2\text{ }%$  resin removal yield has been achieved.

4. Evaluation of the suitability of the process to recycle cured CFRP and verification of the possibility of re-manufacturing new composite materials with recovered carbon fibers. This stage of the thesis has been carried out in the Rey Juan Carlos University (Móstoles campus), specifically in the laboratories belonging to Materials Science and Metallurgical Engineering area of knowledge, which corresponds to Applied Mathematics, Materials Science and Engineering and Electronic Technology Department. There, mechanical properties, SEM analysis and electrical conductivity analysis results of re-manufactured composites have been compared with the results of those composites made of virgin carbon fibers. It has been found that in applications where Young's modulus and flexural modulus of elasticity are important, carbon fibers do not need to be 100 % clean, while in cases where interlaminar shear strength is involved, the more the carbon fiber surface is clean, the greater the interlaminar resistance, which improves the adhesiveness of the new resin.



---

**RESUMEN**

---





## RESUMEN

El objetivo de esta tesis es establecer un método general de reciclado mediante pirólisis de diferentes tipos de residuos materiales compuestos de fibra de carbono (CFRP, en inglés), independientemente del tipo de resina y/u origen de los residuos, con el objetivo de: (1) recuperar fibras de carbono reutilizables para fabricar nuevos materiales compuestos y (2) obtener productos de alto valor añadido a partir de los vapores procedentes de la descomposición térmica de la resina polimérica. Este segundo objetivo se ha investigado en esta tesis por primera vez, ya que todos los procesos de reciclado estudiados y desarrollados hasta ahora queman los vapores derivados de la volatilización de la matriz polimérica.

Para obtener fibras de carbono reciclables, se requiere un proceso de pirólisis lenta a 500 °C y un post-tratamiento de oxidación controlada después del tratamiento de pirólisis a la misma temperatura. Para obtener gases y líquidos de alto valor añadido, se requiere una segunda etapa termo-catalítica para la valorización de los vapores de pirólisis mediante craqueo y reformado, con el objetivo de eliminar los alquitranes de los líquidos y aumentar la proporción de H<sub>2</sub>/CO en los gases.

Los experimentos de pirólisis se han realizado en una instalación compuesta por dos reactores conectados en serie: el primero es un reactor no agitado de tipo tanque de 3,5 L, donde se pirolizan 100 g de CFRP, y el segundo es un reactor tubular de 1 pulgada de diámetro exterior y 0,5 m de largo, donde se lleva a cabo la valorización de los vapores de pirólisis.

Los residuos de CFRP utilizados en esta investigación han sido de tres tipos: materiales compuestos preimpregnados (pre-pregs) de poli(benzoxacina) y fibra de carbono Toray T300/3k en forma de tejido, pre-pregs de resina polimérica epoxi M21 y fibras de carbono T800S y por último, CFRP-s curados compuestos por una matriz polimérica epoxi obtenida a partir de *Araldite LY 556* y *Araldite XB 3473* y fibras de carbono *AS4C 3K 5 Harness* en forma de tejido. Estas muestras, así como los sólidos pirolizados, las fibras de carbono recuperadas, los materiales compuestos re-fabricados y los productos líquidos y gaseosos del proceso de reciclado, se han caracterizado mediante las siguientes técnicas: determinación de la fibra de carbono por digestión ácida, análisis inmediato y elemental, análisis termogravimétrico, análisis SEM, análisis de difracción de rayos X, análisis de conductividad eléctrica, análisis de propiedades

mecánicas, cromatografía GC/MS para los líquidos y cromatografía GC/TCD-FID y determinación del poder calorífico superior para los gases.

La tesis doctoral está dividida en cuatro etapas principales:

1. Estudio preliminar de las condiciones de operación para la pirólisis y el tratamiento termo-catalítico de los vapores de pirólisis. Con este objetivo, se han estudiado el efecto de la velocidad de calentamiento ( $3\text{-}12\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) del reactor de pirólisis, así como la influencia de la temperatura, los catalizadores (zeolita HZSM-5 dopada con níquel y el catalizador comercial de reformado Katalco 57-4Q) y los diferentes materiales de relleno (naturaleza y/o tamaño de partícula) del segundo reactor. La velocidad de calentamiento más adecuada para la pirólisis es  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Para el tratamiento de vapores de la pirólisis, se ha observado que a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  y en presencia del material refractario con el tamaño de partícula más pequeño ( $0,5\text{-}1\text{ mm}$ ) se consigue disminuir la mínima producción de líquido y aumentar la cantidad de gas.
2. Optimización del proceso de reciclaje de CFRP para aumentar el rendimiento del gas con la disminución de los líquidos y optimizar la composición del gas para conseguir gases de alta calidad como el  $\text{H}_2$ . Así, se han establecido diferentes temperaturas ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y diferentes catalizadores para optimizar los vapores de pirólisis (mediante craqueo y reformado). Se han utilizado los siguientes catalizadores: 1Pd10Co30Ni/Olivino preparado en el laboratorio, una zeolita comercial (HZSM-5) y un catalizador comercial (Katalco CRG-LH) también basado en Ni y ampliamente utilizado en la industria para el reformado de vapor. Además, se han dado pasos hacia la viabilidad económica del proceso de reciclaje mediante el ajuste de las condiciones de operación del tratamiento de pirólisis y tratamiento de vapores de pirólisis. Los mejores resultados (menor cantidad de líquido y  $93,2\%$  (% vol.) de gas de síntesis, siendo  $72,3\%$  (% vol.)  $\text{H}_2$ , se han obtenido estableciendo en el reactor tubular  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en presencia del catalizador CRG-LH y relleno refractario ( $0,5\text{-}1\text{ mm}$ ).
3. Adaptación y caracterización de los sólidos pirolizados llevando a la práctica la Teoría de Diseño de Experimentos y utilizando la Metodología de Superficies de Respuesta (RSM) para diseñar un post-tratamiento de oxidación controlada técnicamente viable con el objetivo de conseguir fibras de carbono reutilizables. Se

ha demostrado tanto matemáticamente como experimentalmente que el establecimiento de largos tiempos de oxidación y bajas temperaturas es más efectivo para recuperar fibras de carbono limpias, siendo 500 °C y 165 min de tiempo de oxidación las mejores condiciones de operación. En estas condiciones, se ha logrado un 98,2% de rendimiento de eliminación de la resina.

4. Evaluación de la idoneidad del proceso para reciclar CFRP curados y verificación de la posibilidad de volver a fabricar nuevos materiales compuestos con fibras de carbono recuperadas. Esta etapa de la tesis se ha desarrollado en la Universidad Rey Juan Carlos (campus de Móstoles), concretamente en los laboratorios que pertenecen al área de conocimiento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, integrada en el Departamento de Matemática Aplicada, Ciencia e Ingeniería de los Materiales y Tecnología Electrónica. Allí, se han comparado las propiedades mecánicas, los resultados de análisis *SEM* y análisis de conductividad eléctrica de los compuestos re-fabricados con los resultados de aquellos compuestos fabricados con fibras de carbono virgen. Se ha visto que en los usos donde son importantes el módulo de Young y el módulo de elasticidad en la flexión, no es necesario que las fibras de carbono estén 100 % limpias, mientras que en los casos donde esté en juego la resistencia interlaminar, cuanto más limpia esté la superficie de la fibra de carbono, mayor será la resistencia interlaminar, ya que mejora la adhesividad de la nueva resina.



**1. KAPITULUA: Aurrekariak: Karbono-zuntzaren  
ibilbidea eta norabidea**

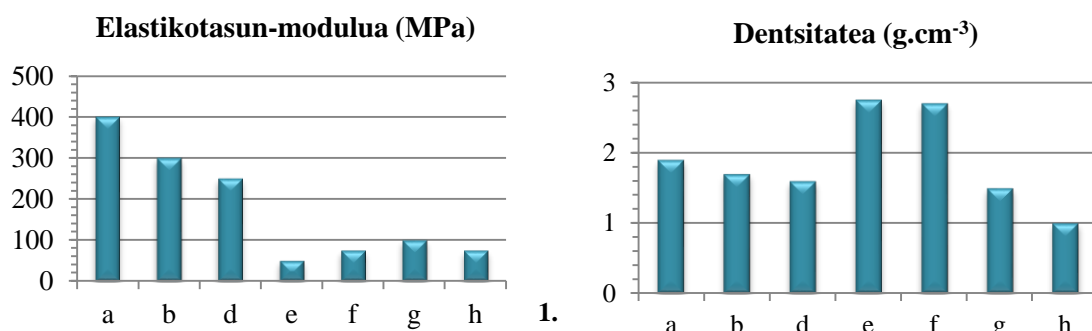


## 1.1 Karbono-zuntza

Karbono-zuntzaren (KZ) eskari globala 2009 eta 2013 artean 26500 t izatetik 46500 t izatera iritsi zen. Adituek KZ-eskariak % 10eko urteko hazkundera izango zuela aurreikusi zuten [1]. Datuei erreparatuz, 2016an 65000 t-ko eskaria behatu zen eta aurreikuspenek diote 2025 arte handitzen jarraituko dela 175000 t-ko KZ-eskaria erdietsi arte [2].

Zuntzak garatzeko hiru material aurrekari dira erabilienak: poliakrilonitriloa, rayona eta petrolio-hondakina (mundruna). Poliakrilonitriloa (PAN) da hauen artean gehien erabiltzen dena, merkatuko KZ-en % 96-aren aitzindaria izanik ekoiztutako KZ kalitateagatik [3]. KZ-en ekoizpen prozesua, tenperatura altuak, disolbatzaileak, akabera-olioak edota gainazal tratamendurako erretxinak beharrezkoak diren kostu energetiko altuko prozesua da. Honez gain, erreaktoreetan eta labetan sortzen diren HCN, NH<sub>3</sub> edo NO<sub>x</sub> konposatuak isurtzen dira atmosferara. Hortaz, KZ-en ekoizpen prozesuak energia eta ingurumen inpaktu handia duela baieztatu daiteke.

Hainbat motatako zuntzak dauden arren (ikusi **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), karbono-zuntza da zuntzen artean elastikotasun-modulu altuena duena, batez ere modulu ertaineko karbono-zuntzak. Azken hau da hain zuzen ere industria mailan eskari handiena duen karbono-zuntza besteekin alderatuz [3], prezio altuenetarikoa daukan arren (100 € kg<sup>-1</sup>) [4]. Honez gain, karbono-zuntzak oso arinak dira (ikusi **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**n, 1,8 g cm<sup>-3</sup> inguruko dentsitatea daukate), neke-erresistentzia eta eroankortasun elektriko ona daukate, kimikoki inerteak dira eta hedatze termiko koefiziente baxua daukate [3,5]. Ezaugarri guzti hauek onuragarriak dira industriako hainbat aplikaziorako.



**Irudia.** Zuntz desberdinen propietateak [4]: a) Modulu altuko karbono-zuntza; b) Modulu ertaineko karbono-zuntza; d) Erresistentzia altuko karbono-zuntza; e) E motatako beira-zuntza; f) S motatako beira-zuntza; g) Aramida; h) Polietilenoa.

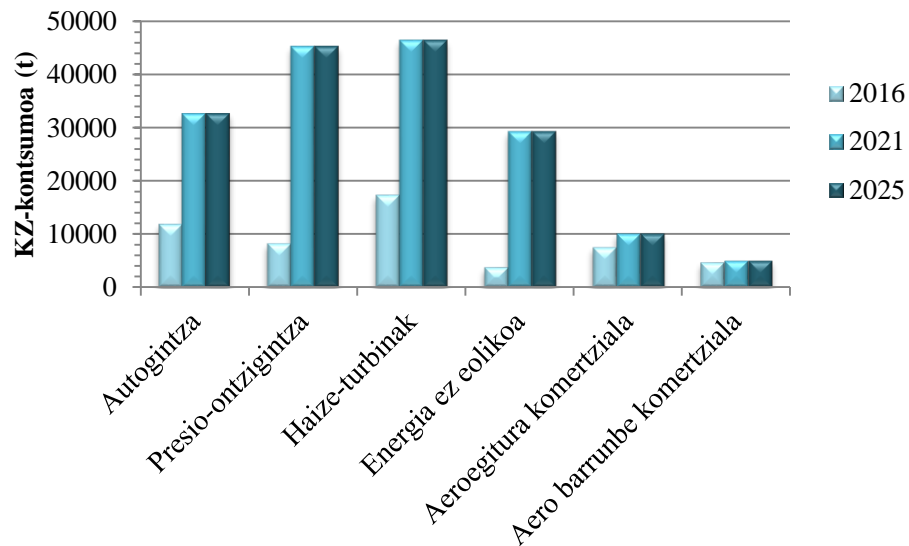
KZ-en pisu arina, aparteko erresistentzia-mekanikoa eta materialaren iraunkortasuna direla eta, material hau historikoki gehien kontsumitu duen industria, industria aeronautikoa izan da. Denboran atzera eginez, 1950 eta 1980 urte artean industria aeronautikoan biziki ezagunak diren *Boeing* eta *Airbus* konpainiak karbono-zuntzeko material konposatua hegazkin komertzialetan, baita militarretan ere, erabiltzen hasi ziren. 1980-az geroztik, karbono-zuntzeko material konposatuaren presentzia handitzen joan da hegazkinaren % 50 (masaren %) izan arte *Boeing 787 Dreamliner*-aren kasuan eta % 53 (masaren %) *Airbus A350*-aren kasuan [6]. Karbono-zuntzeko material konposatuaren erabilpenak hegazkinaren pisua hasierako pisuarekiko % 20 jaitea ahalbidetzen du, hegazkinaren erregai-kontsumoa gutxituz eta hortaz, efizientzia energetikoa hobetuz eta atmosferarako karbono-isurpenak murriztuz. Abantaila hauek ikusirik, asko dira azken urteotan gogor sartu direnak material konposatuaren kontsumoaren merkatuan.

Material konposatu hauek bere ingeleseko aldaeratik eratorritako CFRP (*Carbon Fibre Reinforced Polymers/Plastics*) siglez ere ezagutzen dira. Ingeleseko izenari zor, karbono-zuntzez eta erretxina batez, hots, matrize polimerikodun batez, osotuak izaten dira. Karbono-zuntzak material konposatuari trakzioan eta flexioan lan egiteko erresistentzia bikaina eta zurruntasuna eskaintzen dio, matrize polimerikoa karbono zuntzak lerrokatuta mantentzeaz eta egitura-kargak beraiei transmititzeaz arduratzen den bitartean. Honi esker, altzairuak baino bi aldiz tentsio handiagoak jasan ditzaketen eta neke-erresistentzia handiagoko CFRP-z egindako egiturak diseina daitezke. Ildo beretik, aluminioa baino bi aldiz zurrunagoa eta aldi berean pisu erdia daukaten CFRP-ak lor daitezke [3].

*Composites Forecasts and Consulting LLC*-ko Chris Red-en aburuz [2], hurrengo urteetan KZ kontsumituko duten sektore nagusiak autogintza, presio-ontzigitza, haize-turbinagintza, aeroegituragintza eta hegazkin barruko atalak egiten dituzten sektoreak izango dira,

2. Irudian behatu daitekeen bezala. Bertan sumatu daiteke autogintzak, presio-ontzigitzak eta haize-turbinagintzak gorakada handia emango dutela, historikoki gailendu den hegazkingintzarako KZ-eskaria aldiz, egonkor mantenduz.





## 2. Irudia. Karbono-zuntz kontsumo globalaren aurreikuspena [2].

Goian aipatutako sektore hauetan ere karbono-zuntza errefortzu bezala erabiltzen da matrice polimeriko batean baitan. Matrice polimerikodun konpositeen barruan bi azpitalde desberdin ditzakegu, matrice termoplastikodun konpositeak eta matrice termoegonkordun konpositeak. Gehienetan erretxina termoegonkor batez osaturik egoten dira [3,5], hain zuzen ere epoxi, binilester, poliester edo polimero fenoliko erretxinaz [3].

## 1.2 Material konposatuaren fabrikazioa

Material konposatuaren edozein fabrikazio edo ekoizpen prozesutan produktuaren iraunkortasuna bermatzea da xedea (konpositearen lodiera, zuntzaren bolumena eta zuntzaren norabidea kontrolatuz). Honez gain, materialaren barneko hondar-tentsioak gutxitzea eta ekoizpen-prozesua ahalik eta merkeena izatea jomuga dira.

Era berean, material konposatuaren ekoizpen teknikaren hautaketa-prozesuan berebiziko garrantzia dute amaierako produktuaren diseinuak, ekoiztutako atalen amaierako konfigurazioak, ekoizpen-teknika desberdinen gaineko esperientziak eta ekoizpen-baliabideen eskuragarritasunak.

Arestian aipatutako parametroen besteko garrantzia du ere material konposatuaren fabrikazioan erabiliko den materialaren hautaketak. Materialen hautespena maiz guztiz lotuta egon ohi da erabiliko den fabrikazio-teknikarekin. Hortaz, fabrikazio-tekniken aurkezpenarekin hasi aurretik material konposatuaren ekoizpenean erabiltzen diren materialen aipamen labur bat egingo da.

### 1.2.1 Konposite-materialen hautespena

Konposite-materialen aukeraketa amaierako produktuaren eskakizunen menpe ez ezik, ekoizpen prozesuaren menpe ere egon ohi da [7]. Konposite-materiala hurrengo eratan aurki daiteke: zuntz lehor (erretxina bustiarekin) bezala, prepreg bezala eta aurremoldeatutako zuntza (zuntz lehor edo prepreg moduan). Konposite-materiala eta ekoizpen-prozesuen arteko erlazioa taularatu da 1. Taulan.

1. Taula. Fabrikazio-prozesu desberdinetan erabilitako konposite-materialak [7].

<b>Konposite-materiala</b> <b>Ekoizpen-prozesuak</b>	Preprega	Prepreg edo erbatza (lehorra)	Prepreg edo oihal (lehor) ehundua edo ehundu gabekoa	Aurremoldeatutako zuntz oihalak eta txikitutako zuntzak (lehorrak)
<i>Esku bidezko ijezketa</i>	X		X (X)	X
<i>Zinten kokatze automatikoa</i>	X			
<i>Zuntz-xerloen kokatzea</i>		X		
<i>Harilketa bidezko ekoizpena</i>		X (X)	X (X)	X (X)
<i>Pultrusioa</i>		(X)		
<i>Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa</i>		(X)	(X)	X

## 1.2.2 Material konposatuen ekoizpen-prozesuak

### 1.2.2.1 Esku bidezko ijezketa edo *Hand Lay-Up*

Esku bidezko ijezketan, aldez aurretik ebakitako prepreg-a edo karbono-zuntz oihalak kontramolde kurbatuan etzanarazten dira nahi den norabidean. Aldez aurretik, 3. Irudiaren ezkerrean ikusi daitekeen bezala, tamainari dagokionez ere egokitu egin behar dira. Ostean, erretxina-gogortzaile nahaste eta kantitate egokia zabaltzen da karbono-zuntz edo prepreg-aren gainean. Ondoren, material konposatuaren baitan geratu daitezkeen aire-burbuilak aterarazten dira arrabolekin (ikusi 3. Irudia, eskuina).



**3. Irudia.** Karbono-zuntz oihalaren ebaketa (ezkerra) eta erretxinaren baitako aire-burbuilen arrabola bidezko kanporaketa (eskuina) esku bidezko ijezketan [8].

Azkenik, erretxina ontzeko, karbono-zuntza eta matrize polimerikoa moldearekin bat autoklabean sartu behar dira. Autoklabea, presiopean edo hutsean lan egiteko gai den eta temperatura-kontrolagailua duen kamara da. Honi esker, erabilitako erretxinaren arabera eta lortu nahi diren amaierako ezaugarrien arabera, ontze-ziklo desberdinak programatuko dira.

Material konposatuen ekoizpen teknika hau baliagarria da adibidez 4. Irudian ageri den kontainer edo edukiontziak ekoizteko.



**4. Irudia.** Esku bidezko ijezketa erabiliz ekoiztutako kontainerra [8].

### **1.2.2.2 Zinten kokatze automatikoa edo *Automatic Tape Laydown (ATL)***

Ekoiztu nahi den produktuaren egitura, kurbatura gutxiko osagaiez edo osagai leunez osaturik dagoenean, erabilgarria izan daiteke zinten kokatze automatikoan oinarritzen den teknika. Izan ere, teknika hau prepreg-zinten kokatze automatikoan oinarritzen da. 75-300 mm zabalera duten prepreg-zintak erabiltzen dira. Zinta hauek kontrol numerikoaren laguntzaz programatutako 5. Irudian ageri den gailuarekin etzanarazten dira moldearen gainean. Zintak etzanaraztearekin batera, hauek trinkotzeko ere gai da 5. Irudian ikusi daitekeen gailua. Gailu honekin guztiz kontrolatzen dira ezarritako kapa kopurua eta hauen orientazioa.



**5. Irudia.** Prepreg zinten kokatze automatikoa edo *Automatic Tape Laydown (ATL)* teknikan erabiltzen den zinta-kokatzailea.

1.2.2.1 atalean aurkeztutako teknikarekin alderatuz, metodo honek ekoizpen denboraren % 70-85-ko gutxitzea dakar. Hala ere, oso kurbatuak diren gainazaletarako ez da baliagarria, zinta-zabalera hain handia izanik, tolesdura eta inperfekzioak sortzeko arriskua baitago.

Edonola ere, teknika hau oso erabilgarria da hainbat industrian, esaterako, industria aeronautikoan. 6. Irudian ikusi daiteke zinten kokatze automatikoa erabiliz ekoiztutako hegazkin-hegoa. Kasu honetan ere, prepreg-aren baitako erretxinaren erabateko ontzea lortzeko, pieza autoklabean sartu behar da, tenperatura, presio eta denbora egokiak ezarriz.



**6. Irudia.** Zinten kokatze automatikoa edo *Automatic Tape Laydown (ATL)* teknika erabiliz ekoiztutako hegazkin-hegoa [9].

### 1.2.2.3 Zuntz-xerloen kokatzea edo *Fibre Placement (FP)*

Zuntz-xerloen kokatzea edo *Fibre Placement (FP)* deritzon teknika, 1.2.2.2 puntuan aurkeztutako zinten kokatze automatikoaren oso antzekoa da: zinten kokatzean oinarritu beharrean, zuntz-xerloen kokatzean oinarritzen da. Zuntz-xerlo hauek, 3000-12000 tarteko zuntz aurreinpregnatu kantitatea dute beraien baitan.

7. Irudian erreparatu daitekeenez, zuntz-xerloen kokatzeaz arduratzen den gailuak 6-14 xerlo kontrola ditzake era berean. Zuntz-xerloa prepreg-zinta baino askoz estuagoa izanik, geometria konplexuagoko piezak ekoiztu daitezke. Hala ere, zinten kokatze automatikoa baino ekoizpen-prozesu luzeagoa da. Hori dela eta, ekoiztu nahi den piezaren gainazala leuna bada, zinten kokatze automatikoa erabiltzea gomendatzen da.

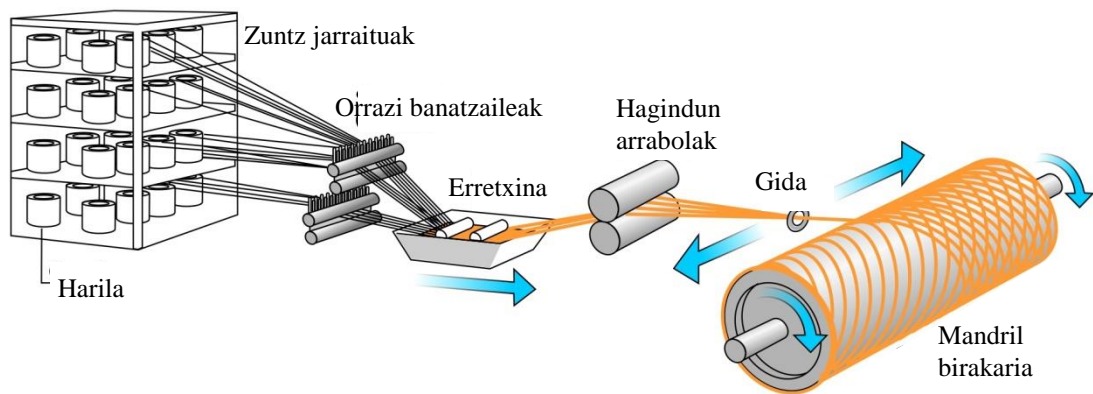


**7. Irudia.** Zuntz-xerloen kokatzea edo *Fibre Placement (FP)* teknikarekin ekoiztutako pieza eta zuntz-xerlo kokatzailearen itxura.

Kasu honetan ere, zuntz-xerlo aurreinpregnatuen baitako erretxinaren erabateko ontzea lortzeko, pieza autoklabean sartu behar da, tenperatura, presio eta denbora egokiak ezarriz.

#### 1.2.2.4 Harilketa bidezko ekoizpena edo *Filament Winding*

Harilketa bidezko ekoizpena edo *Filament Winding* aurreinpregnatutako zuntz jarraiairen harilketan oinarritzen da. 8. Irudian ikusi daitekeenez, hariletan batuta dauden zuntzak orrazi banatzailetatik igaro, erretxinadun ontzitik pasatu, hagindun arrabolatik igaro eta gidaren bitartez mandrilean harilkatzen dira. Pieza, mandrilaren errotazio mugimenduaren laguntzaz birarazten da. Hortaz, teknika hau egokia izaten da errotazio-simetria duten piezentzako.



**8. Irudia.** Harilketa bidezko ekoizpena edo *Filament Winding* teknikari dagokion ekoizpen prozesua [10].

Hori dela eta, erabilgarria da erregai gordailu edo tankeak ekoizteko. 9. Irudian ikusi daiteke planeta arteko garraio sisteman erregai gordailu bezala erabiltzeko *SpaceX* konpainiak teknika hau erabiliz ekoiztu duen pieza.

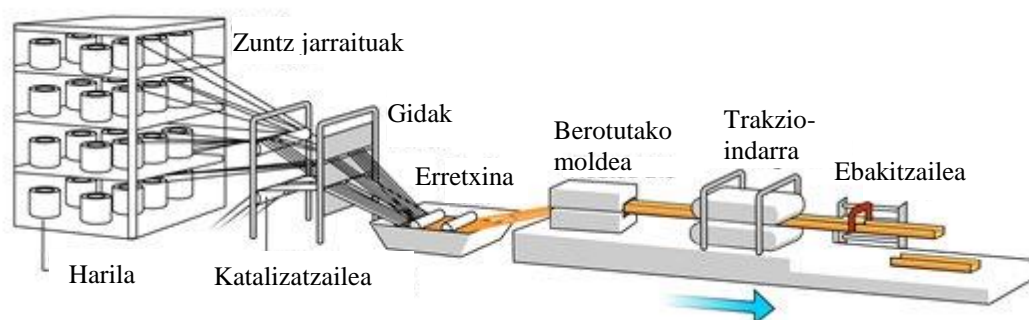


**9. Irudia.** Planeta arteko garraio sisteman (*Interplanetary Transport System*) erabiliko den *SpaceX* konpainiak ekoiztutako erregai gordailua.

9. Irudian behatu daitekeenez, teknika honen bitartez tamaina handiko piezak ekoitzi daitezke. Piezaren ontze prozesuari dagokionez, lanpara infragorriak erabiltzen dira erretxina gelifikazio puntura iristeko eta ostean, labean sartzen dira piezak ontze prozesua bukatzeko.

### 1.2.2.5 Pultrusioa

Pultrusioa ebakidura konstanteko produktuak ekoizteko baliagarria den ekoizpen teknika jarraitua da. 10. Irudian ikusi daitekeenez, hariletan batuta dauden zuntzak erretxinaz betetako ontzitik pasazten dira gida eta arrabolen laguntzaz. Ostean, laginaren ontzea eta nahi den amaierako forma lortzeko, produktua berotutako molde batean sartzen da. Moldea sekzio konstantekoa da. Produktuaren molde barruko egoitzaren bora produktua prozesuan aurrera joateko zehaztutako trakzio indarraren menpe dago. Hortaz, trakzio indarraren aplikatze-maiztasuna edota abiadura erabakigarriak izango dira laginaren erabateko ontzea erdiesteko eta era berean, zehaztu beharrekoak izango dira erabiltzen den erretxinaren arabera.



10. Irudia. Pultrusio prozesuaren eskema [11].

Produktibitate edo emankortasun handiko sekzio konstantedun produktuak ekoizten dituzten industrietzat zeharo egokia da teknika hau. Esaterako, autogintza industrian 11. Irudian ageri den pieza egiteko egokia da pultrusioa.

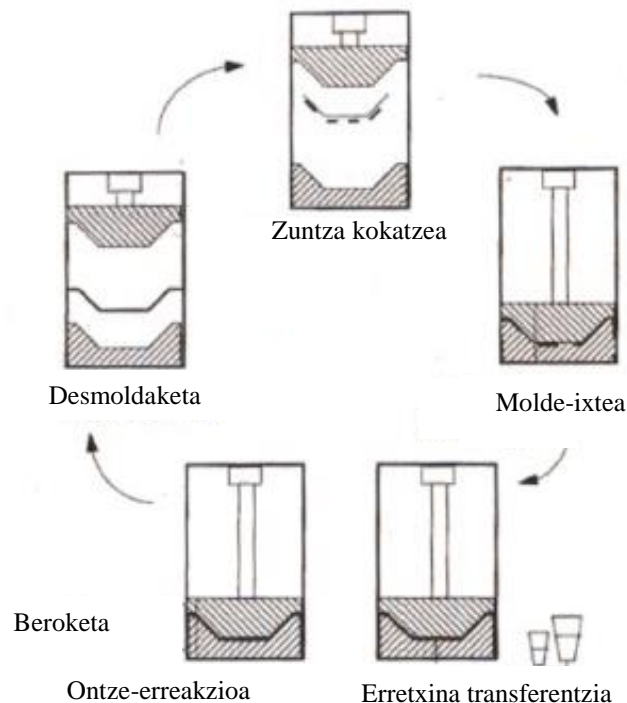


11. Irudia. Pultrusioaren bitartez ekoiztutako material konposatuz egindako autoen transmisio-ardatzak.

### 1.2.2.6 Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo *Resin Transfer Molding (RTM)*

Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa, zuntz lehorra molde itxian sartzean datza ostean, katalizatutako erretxina sararazteko moldean eta aldez aurretik dagoen zuntza kapsulatzearekin bat, bien artean konpositea sortzeko. Erretxina moldean sartzeko 55 MPa inguruko presioak erabiltzen dira [7].

Fabrikazio prozesuan honako etapak bereizten dira: zuntzaren edo prepreg-aren kokapena molde barruan, moldearen ixtea, presiopeko erretxinaren sartzea, ontze-prozesuko beroketa eta desmoldaketa, 12. Irudian ikusi daitekeen bezala.



**12. Irudia.** Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo RTM fabrikazio prozesuko etapa [12].

Ekoizpen teknika honen bitartez forma konplexudun pieza edota produktu oso handiak ekoitzi daitezke kostu handirik gabe. Hori dela eta, 2. Taulan ageri diren hainbat aplikazio arlotarako piezak ekoiztu daitezke metodo honen bitartez.



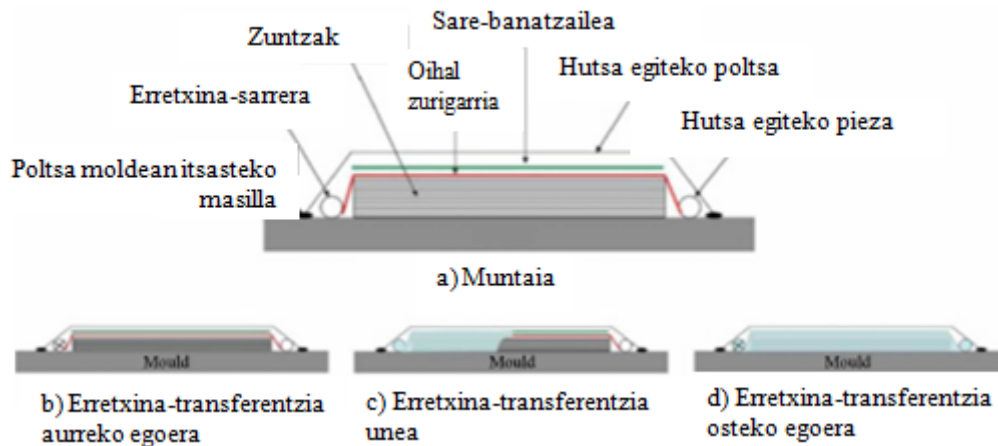
**2. Taula.** Erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo *Resin Transfer Molding (RTM)* teknika erabiliz ekoiztutako produktuen aplikazioak [7].

<b>Aplikazioak</b>	
Industrialian	Prezipitazio plater elektrostatiakoak Haize-errota palak Ur-deposituak
Aisialdian	Kanoa-arraunak Yateak Telebista-antenas Elurretako motoen egiturak
Eraikuntzan	Jesarlekuak Bainuontzi edo dutxak Teilatuak
Industria aeroespazialean	Hegazkin hego-zuakerrak Larrialdietako hegazkin-ateak Hegazkin hegoetako abiadura-galgak
Autogintza sektorean	Bastidorea Esekidura-balezta Auto-karrozeria Autobus-markesinak

### 1.2.2.7 Hutsarekin lagundutako erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)*

1.2.2.6 atalean aurkeztutako RTM teknikaren antzekoa da hutsarekin lagundutako erretxina-transferentzia bidezko moldaketa. Honako bi desberdintasun aipagarri ditu: alde batetik, bere izenari zor, erretxinaren transferentzia ponpa batek eskaintako hutsaren bitartez egiten da eta beste alde batetik, goialdeko molde zurruna ordezkatzuz, hutserako poltsa bat erabiltzen da.

Hutsarekin lagundutako erretxina-transferentzia bidezko moldaketan hurrengo pausuak jarraitu behar dira: zuntz-oihalak eta material osagarriak erabiliz 13. Irudiaren baitako (a) irudian ageri den muntaia egin behar da, ostean, muntaia labean sartu eta ponpa martxan jarritz, erretxina-transferentzia gauzatzen da, (b), (c) eta (d) egoeretatik igaroz. Aipatutakoarekin bat, teknika honetan toki berean eta bata bestearen atzetik egiten dira erretxinaren transferentzia eta ontze prozesua.



**13. Irudia.** Hutsarekin lagundutako erretxina-transferentzia bidezko moldaketa edo *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)* teknikan erabilitako muntaia.

Oro har, RTM teknikarekin alderatuz, piezen geometriaren ikuspuntutik aukera gehiago eskaintzen dituen ekoizpen teknika da eta piezen itxura aldaketetara hobeto egokitzen dena, batik bat, molde zurrun bakarra duelako behealdean. Honez gain, zuntz portzentaje handiagoak (bolumen portzentaje) eta porositate baxuagoak lortzen dira [7]. Hala ere, hutsaren ezarpenak batzuetan inpregnagarritasunaren eraginkortasuna murriztu dezake. Prozesu-kostuei dagokienez, hasierako inbertsioa txikia izan arren, teknika honetan material osagarri asko erabili beharra dagoela ikusi da.

### 1.3 Karbono-zuntz hondakinak

Orain arteko eta hurrengo urteetan espero den karbono-zuntzeko konpositeen eskari-hazkudearen ondorioz, aurreko atalean deskribatutako fabrikazio-prozesuetan sortutako hondakinen, ekoizpen-hondakinak deitzen direnak, produkzioa ere handituko dela aurreikusi daiteke. Industria aeronautikoan ezaguna den *buy to fly* ratioa 3,5:1 izatera iritsi daitekeela zenbatetsi da [13]. Zenbatespen honen arabera erosten den CFRP materiala 3,5 handiagoa da, fabrikazio-prozesu ostean, azkenik, hegazkinaren parte denarena baino. Hondakin hauez gain, bizi-erabilgarriaren amaierara iritsi diren CFRP-hondakinak ere kontuan hartu behar dira.

Industria aeronautikoaren kasuan, hegazkingintza ekoizpen-prozesuan gehien erabiltzen den teknika “pre-preg teknologia” da, ekoizpenaren automatizazioa ahalbidetzen duelako. Hau da, teknologia honek lehengai bezala erretxina polimerikoarekin aurreinpregnatutako karbono-zuntza erabiltzen du [14,15].

Pre-pregak biribilki moldagarrietan banatzen dira eta beraien kudeaketak oso zorrotza behar du izan: karbono-zuntzari itsatsita dagoen erretxina denbora luzez giro temperaturan egonez gero, guztiz polimerizatzea heldu daitekeelako, materialaren propietate mekanikoak txartuz eta ondorioz, “pre-preg iraungitua” izatera igaroz, hau da, material baliogabe eta hondakin bihurtuz. Giro-baldintzen eraginpean egon daitekeen denbora maximoa 240 eta 720 ordu tartean dago (10-30 egun), materialaren arabera. Pre-prega egoera onean mantentzeko  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ -an ( $0\text{ }^{\circ}\text{F}$ ) eta hezetasun kontrolatuko gunean gorde behar da. Hala ere, erositako pre-preg materiala urte bete baino gehiago badago gordailuan, hau ere “pre-preg iraungitua” sailkatzen dute automatikoki, CFRP hondakin-ekoizpena handituz. Kontuan hartuta Airbusen Europako hegazkin-ekoizpen totalaren % 25a (bolumen %) Espainian egiten dela [16], balioetsi daiteke ekoizpen prozesuko hondakin kantitate garrantzitsu bat Espainian sortuko dela. Gainera, hegazkingintzan CFRP-z egindako produktuen ekoizpen-prozesuan sortutako hondakin totalaren %56-70 pre-preg hondakinek osatzen dute [13]. Gainerako portzentajea KZ lehorrei eta akastun pieza fabrikatuei dagokie.

Pre-preg hondakina, hondakin arriskutsua da, hots, Europar Batzordeko 2014/955/EB Erabakian agertzen den Europako Hondakinen Zerrendaren (EHZ) baitan aurkitzen da hondakin arriskutsu moduan sailkatuta, EHZ 080409\* kodearekin. Kode honen baitan disolbatzaile organikoak edo beste substantzia arriskutsuak dituzten itsasgarri-hondakin edota zigilatzaile-hondakinak daude. Hondakin arriskutsu kategoria

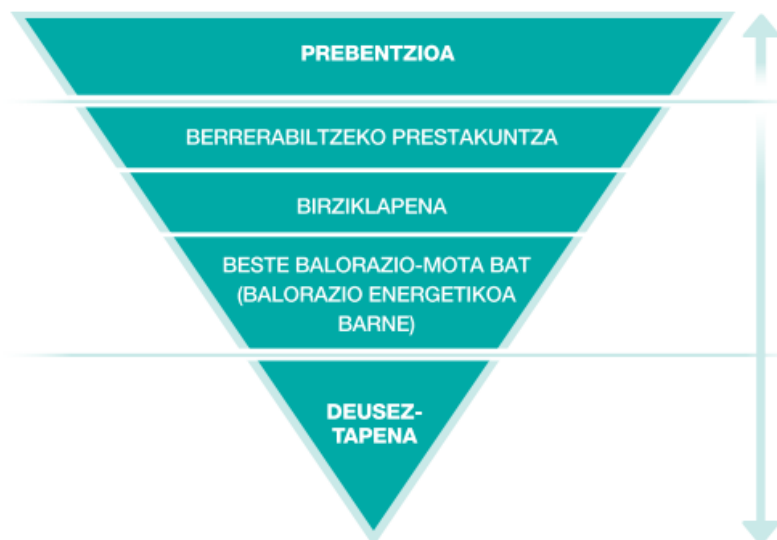
ezarri zaio, pre-pregaren baitan dagoen erretxina termoeonkorra material guztiz ondua ez delako, eta horrek ingurunera hedatzea eta langileen larruazaleko gaixotasunak sortzea ahalbidetzen du.

Gaur egun pre-preg hondakinek jasaten duten tratamendua 100 € t<sup>-1</sup> kostua daukan ontze-prozesua da. Ontze-prozesu honetan pre-preg hondakina autoklabe batean sartzen da, non temperatura garaiak eta presio zehatzak ezartzen baitira. Horrela, erretxina polimerizatu egiten da, hots, gogortu eta ondorioz inertizatu, hondakin arriskutsua izatetik hondakin ez arriskutsua izatera igaroz. Tratamendu hau jasan ostean hondakina, hondakin ez arriskutsuen zaborteaira eraman daiteke. Beste alde batetik, hondakin hau erraustegietan edota beste prozesu termiko batzuetan ere (zementuaren ekoizpenean, alegia) erre daiteke.

Europako hondakinei buruzko 2008ko azaroaren 18ko Europako Parlamentuko eta Batzordeko 2008/98/CE Zuzentarauak, hots, Hondakinen Esparru Zuzentarauak (HEZ), ezartzen duen bezala, hondakinen kudeaketaren hierarkian lehentasun gutxien daukaten tratamenduak zaborteagian deuseztatzea eta erraustea dira.

#### 14. Irudia. EAEko hondakin kudeaketaren hierarkia.[18]

n ageri da aukeraok Euskal Autonomi Erkidegoko hondakin-kudeaketaren hierarkian ere azken postuetan daudela. Honez gain, CFRP hondakinen zabortegetarako isurpena debekatzen hasi dela antzeman da Europako herrialde batzuetan, Alemanian esaterako, eta Europako beste herrialde batzuetan aplikatzen hasiko direla iragarri daiteke [17].



**14. Irudia.** EAeko hondakin kudeaketaren hierarkia.[18]

Behaturik KZ-ren merkatuko eskaria gero eta handiagoa, KZ-ren prezio garaia, KZ-ren ezaugarri mekaniko bikainak eta egungo ekonomia zirkularra ezartzearen beharrezana, egokiena CFRP hondakin guztiak berrerabili edota birziklatzea dela dirudi. Batez ere, pre-preg hondakinak, ontze-prozesuak dakarren gastu energetiko eta ekonomikoak ekiditeko.

## **1.4 Birziklapen teknikak**

Aurreratu beharra dago, matrize termoeogonkordun konpositeen birziklapena ez dela gauza erraza. Alde batetik, material erretikulatuak direlako, hortaz, ezin dira urtu eta birmoldatu matrize termoplastikoekin gertatzen den bezala. Hala eta guztiz ere badira, poliuretanoak kasu, tratamendu erraz batekin hasierako monomeroetara itzuli daitezkeenak. Baina termoeogonkor ohikoenak ez dira despolimerizazioaren lagun eta beste teknika batzuetara jo behar izaten da. Beste alde batetik, CFRP-ak mota desberdinetako osagaiekin eginda daude (erretxina, zuntza, etab.) eta honek ere birziklapen zuzena zailtzen du. CFRP hondakinak birziklatzeko bi bide nagusi bereiz daitezke [19]: birziklapen mekanikoa eta KZ berreskuratzea posible egiten duen bidea.

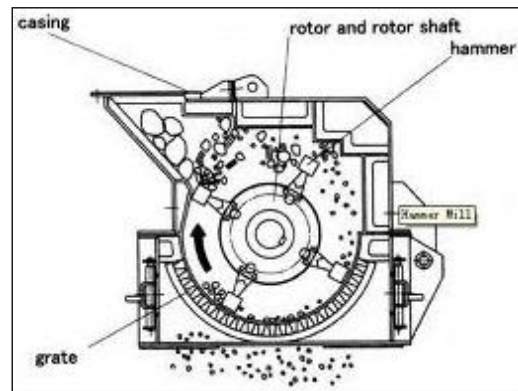
### **1.4.1 Birziklapen mekanikoa**

Birziklapen mekanikoa materialaren birrintze, txikitze edota ehoketari dagokio. Birziklapenean lortutako produktua zikloi batetik pasarazten da, bi frakzio bereiziz: bata erretxinan aberatsa den produktu pikortsua eta bestea, zuntzean aberatsa den produktu izpitsua [20,21]. Teknika hau balagarria izango da batez ere bizi-erabilgarriaren amaierara iritsi diren hondakinentzat. Pre-preg hondakinen tratamendurako erabiliz gero txikitze edo ohatze-makinetan itsasgarritasun-arazoak zor daitezke. Teknika hau erabiliz lortzen den produktua erabilgarria izango da MAT izenez ezagutzen diren oihal itxurako materiala lortzeko (ikus 15. Irudia) edota eraikuntza-industrian asfalto edo zementu betegarri gisa erabiltzeko [22]. Patente ugari daude [23,24], baina birziklapen mekanikoa erabiltzen duten hainbat konpainia ere. Adibidez, *ERCOM* Alemanian eta *Phoenix Fiberglass* Kanadan [20]. Aipaturiko enpresek beirazko zuntza berreskuratzen dute gehienbat. Badira ere karbono-zuntza lortzeko egindako ikerketak, baina purutasun baxuko zuntza lortzen da [21,25,26].



**15. Irudia.** Karbono-zuntzeko MAT-a [27].

Birziklapen mekanikoaren desabantailak hurrengoak dira. Hasteko, ez da posible erretxina guztiz kentzea. Gainera, zuntzaren tamaina asko txikitzen da eta bere erresistentzia-propietateak nabari moteltzen dira. Ondorioz, berreskuratutako zuntzaren berrerabilpena balore baxuko aplikazioetara murrizten da. 16. Irudian birziklatze mekanikoan erabiltzen den tresna ikusi daiteke, mailu-errotaren eskema, alegia.



**16. Irudia.** Mailu-errotaren argazkia eta eskema [28].

KZ berreskuratzea posible egiten duen bideari dagokionez, zuntza material konposatu hondakinetatik solte eta garbi berreskuratzean datza, prozesu kimikoak edo termikoak baliatuz konposatearen matrize polimerikoa, erretxina alegia, desagiteko. Modu horretan, zuntza berrerabiltzeko aukerak handitzen dira [19]. Bide honen baitan hainbat birziklapen prozesu aurkitzen dira: prozesu kimikoen barruan, hidrolisia, glikolisia etabar, eta prozesu termikoen barruan, ohantze-fluidizatuko oxidazio kontrolatua eta pirolisia.

### **1.4.2 Birziklapen kimikoa**

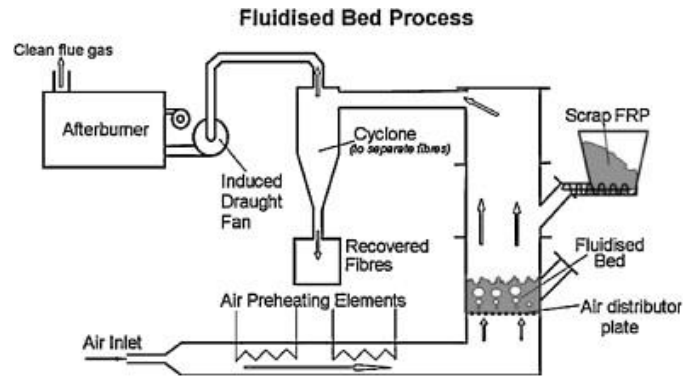
Birziklapen kimikoan, erretxina polimerikoa disolbatu egiten da, balio altuko monomeroen edo oligomeroen lorpena eta era berean aldaketarik jasan gabeko zuntzen lorpena helburu izanik [29–33]. Teknika honen desabantaila nagusienak, disolbatzaile kutsakorren kantitate handien beharrezana eta isuri aurretik hauek tratatu beharrak dakarren kostuari erantzun beharrezana dira. Honez gain, prozesu hauetan erretxina polimeriko mota bakarreko materialak tratatu daitezke (erretxina mota bakoitzak disolbatzaile mota batekin erreakzionatzen du), konposite kutsatuak alde batera utzi beharrik. Beraz, hondakin konposite zehatz eta ez kutsatuentzat aplikagarria da. Aipagarriak dira ere atal honetan baldintza superkritikoetan jarritako jariakinen erabilera CFRP-aren erretxina disolbatzeko [34]. Hauen kasuan, desabantaila nagusia baldintza superkritikoen lorpenean erabili beharreko presio altuak dira batik bat. Baldintza horietan gainera, disolbatzailea korrosiboa izan daiteke [34].

Orokorrean, jarraian azalduko diren prozesu termikoak garapen-maila aurreratuagoan daude prozesu kimikoak baino, batik bat ingurumen edota segurtasun arazoak sortu ditzaketen disolbatzaile edo nahaste oxidatzaileak erabiltzen baitira azken honetan [35].

### **1.4.3 Ohantze fluidizatuko oxidazio kontrolatua**

Ohantze fluidizatuko oxidazioa, laborategi mailan ikertua izan da bai beira-zuntzezko konpositeekin [36] baita karbono-zuntzezkoekin ere [37]. Prozesuan zehar aireztatutako ohantze fluidizatua berotu egiten da material konposatuaren erretxina oxidatuz eta zuntzak berreskuratuz erreaktorearen irteeran kokatutako zikloi bati esker. Konpositeak prozesu honetan sartzeko, aldeztu aurretik txikitu egin behar dira (0,3-1,9 mm). Teknika honen trabetariko bi, lortutako zuntzaren tamaina txikia eta beraien propietate mekanikoen galera dira. 17. Irudia; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** ikusi daiteke ohantze fluidizatu-instalazio baten eskema.





17. Irudia. Ohantze fluidisatuko oxidazio prozesuaren eskema [6].

#### 1.4.4 Pirolisia

Azkenik, pirolisi-prozesua edo krakeo termikoa, oxigeno ezean, atmosfera inertean alegia, konposite-hondakina temperatura erdi-garai batean (400 °C-600 °C) murgiltzean datza. Horrela, material konposatuaren matrize polimerikoa desegiten da pisu molekular baxuko konposatuak sortuz (gasak eta likidoak). Hauek, hasiera batean, erregai moduan erabil daitezke edota produktu kimikoen iturri bezala. Zuntzak kaltetu gabe geratzen dira eta ia gaineko materia polimerikorik gabe. Pirolisian beste teknikekiko hurrengo abantailak nabarmentzen dira: 1) materialaren ustiapen oso ahalbidetzen du alde batetik zuntza berreskuratzen delako eta bestetik erretxinaren deskonposiziotik eratorritako gasak eta likidoak lortzen direlako, 2) beste material batzuekin nahastuta dauden konposite-hondakinak onartzen ditu eta 3) berreskuratutako zuntzek hasierako zuntzaren propietate mekaniko gehienak mantentzen dituzte. Karbono-zuntzezko hondakinei aplikatutako pirolisi tratamendua, suspertzen eta garatzen hasi den teknologia berria da. Azken 10 urteotan zientzia arloan, pirolisiaren bidezko karbono-zuntzaren birziklapenari buruzko hainbat artikulu argitaratu dira. Hala ere, gutxi dira mundu mailan teknika hau martxan duten enpresak.

3. Taulan, arestian aipatu diren birziklapen prozesuen abantailak eta desabantailak laburbildu dira.

**3. Taula.** Karbono-zuntza birziklatzeko tekniken abantailak eta desabantailak [35].

<b>Prozesua</b>	<b>Abantailak</b>	<b>Desabantailak</b>
<b>Birziklapen mekanikoa</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prozesu sinplea da</li> <li>• Zuntzak eta erretxina berreskuratzen dira</li> <li>• Ez dira erabiltzen/sortzen elementu arriskutsuak</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Errendimendu mekaniko xumea</li> <li>• Egituratu gabeko zuntz lodi, latz eta aldakorrak</li> <li>• Material konposatuak berrekoizteko posibilitate mugatua</li> </ul>
<b>Birziklapen kimikoa</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zuntzen propietate-mantentze maila oso altua</li> <li>• Matrizetik produktu baliagarriak berreskuratzeko aukera</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Berreskuratutako karbono-zuntzen erretxina berriarekiko itsasgarritasun oso baxua</li> <li>• Kutsadurarekiko tolerantzia baxua</li> <li>• Disolbatzaile arriskutsuak erabiliz gero, ingurumenarekiko kalteak sortzeko posibilitate altua</li> <li>• Prozesu gehienak eskala handiago batera igarotzeko zailtasunak</li> </ul>
<b>Ohantze fluidizatuko oxidazio kontrolatua</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kutsadurarekiko tolerantzia altua</li> <li>• Berreskuratutako karbono-zuntz gainazaleko hondakin eza</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Berreskuratutako zuntzean propietate mekanikoen galera handia</li> <li>• Zuntz-luzeraren degradazioa</li> <li>• Egituratu gabeko zuntzaren lorpena</li> <li>• Matrizetik eratorritako materia-berreskurapen eza.</li> </ul>
<b>Pirolisia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zuntzen propietate-mantentze maila altua</li> <li>• Erretxina degradaziotik energia berreskuratzeko aukera</li> <li>• Berreskuratutako karbono-zuntzaren eta erretxina berriaren arteko itsasgarritasun handia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zuntzaren gainean txar-a edo polimero aztarnak aurkitzeko aukera</li> <li>• Prozesuan ezarritako parametroen arabeko berreskuratutako zuntzaren kalitatea</li> <li>• Prozesuan sortutako lurrunen tratamendu-beharrizana</li> </ul>

## 1.5 Pirolisia industria mailan

Patentedun bi pirolisi-teknologia aipatu daitezke, *ELG Carbon Fibre Ltd.* eta *Karborek S.P.A.*-k ustiatuak. Lehenengoa Erresuma Batuan dago eta bigarrena Italian. Hauekin batera, jarraian azaltzen diren CFRP-en birziklapen tratamendurako pirolisia erabiltzen duten hainbat enpresa jarri ziren martxan Japonen, Estatu Batuetan eta Alemanian.

- Erresuma Batuan, *ELG CARBON FIBRE LTD.* Karbono-zuntzez gogortutako 2000 t urte<sup>-1</sup> konposite kudeatzen ditu eta 1000 t urte<sup>-1</sup> KZ berreskuratzen dituzte. Bertatik sortutako pirolisi-gasa erreta energia lortzen du eta ez du pirolisi likidoen tratamendurik egiten. Lortutako zuntzak oso laburrak dira eta beraiekin pellet-ak egiten dituzte [38].
- Italian, *KARBOREK S.P.A.*-k pirolisi eta oxidazio prozesu konbinatu bat patentatu zuen [39]. 2009 arte martxan zegoen baina orain, ez dago martxan dagoen erreferentziarik.
- Japonen, *JAPAN CARBON FIBER MANUFACTURERS ASSOCIATION (JCMA)*. 2014an *JAPAN CHEMICAL FIBERS ASSOCIATION*-ekin batu zena, 1000 t karbono-zuntzezko konposite urteko tratatzen zituen pirolisiaren bidez. Gaur egun, ez dago martxan dagoenaren zantzurik.
- EEBBetan, *MATERIALS INNOVATION TECHNOLOGIES RCF (MIT-RCF)* zena orain *CARBON CONVERSIONS, INC.* da. Berreskuratutako karbono-zuntz materialarekin MAT-ak egiten dituzte edo pellet forman saltzen dituzte [38].
- Alemanian, *CFK VALLE STADE RECYCLING GMBH & CO. KG.* 2010ean Hamburg-Harburgeko Unibertsitatearekin batera diseinatutako pirolisi prozesu jarrai bat martxan jarri zuten (oxidazio etapa bat gehituz). Zuntz ehotuak, zuntz laburrak eta ehun-gaiak dira produktu nagusiak [40,41].

Industria mailan pirolisi-prozesuan lortutako lurrunei egiten zaien tratamenduari buruz ez dago informazio argirik. Itxura batean, guztiz isolatutako hodiedatik errekontza-erreaktore bateraino eramaten dituzte lurrunak, kondentsazioak ekiditeko.

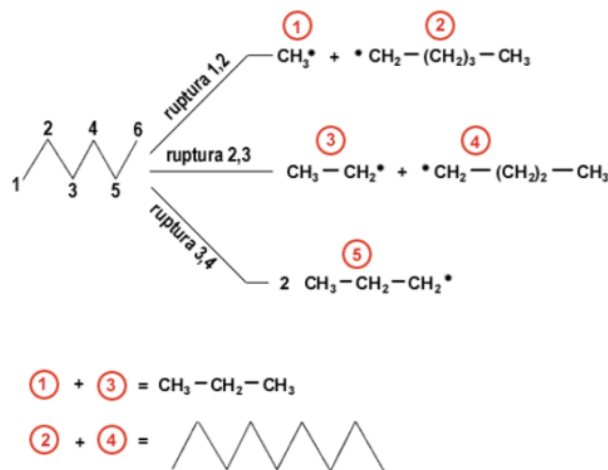
## 1.6 Pirolisi prozesua sakontasunean

### 1.6.1 Pirolisi-prozesuaren azalpen teorikoa

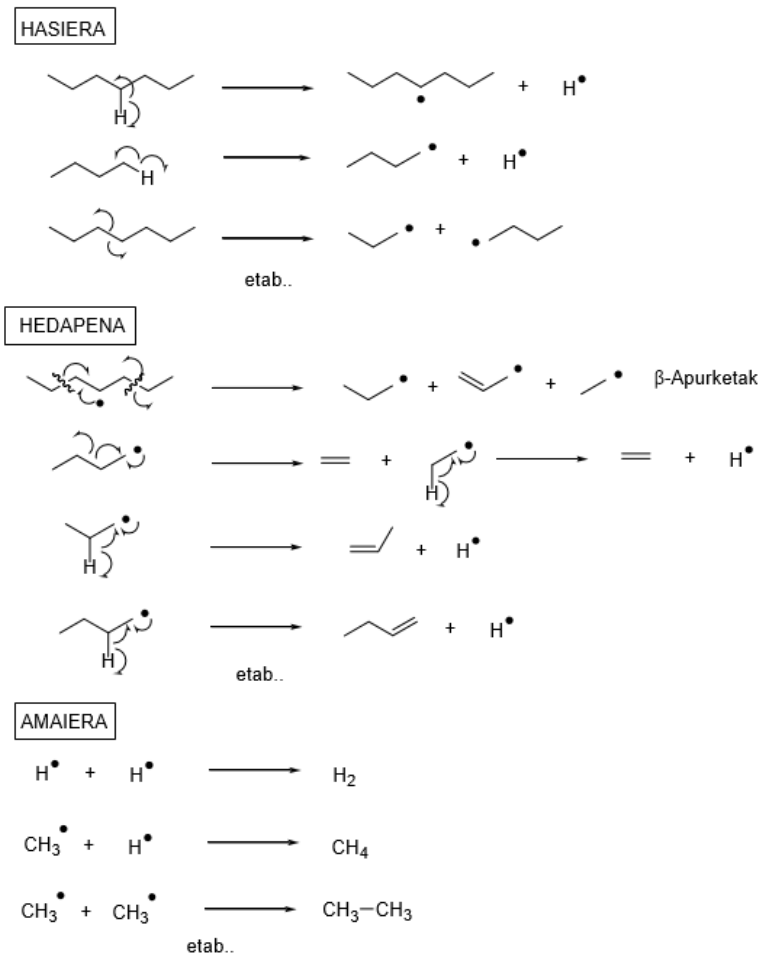
Pirolisia konposatu organiko makromolekularren bero bidezko deskonposizioa da ingurune ez oxidatzaile, hau da, inerte batean. Deskonposizio hau, elkarren segidako erreakzioen bitartez gauzatzen da.

Konposatu organikoak tenperatura altuen eraginpean ezartzen dira eta hornitutako bero energiaren eraginez, bai C-C loturak bai C-H loturak, apurtzen hasten dira hasierako egitura organiko konplexuak desagitea lortuz. Haustura bakoitzak, erradikal aske izeneko energia altuko bi molekula sortzen ditu (haustura homolitikoa). Molekula berri hauek oso ezegonkorak dira. Beraz, egoera egonkor batera iristeko asmoarekin, beste haustura homolitiko batzuk eragiten dituzte alboko molekuletan. Horrela, kate-erreakzioa lortzen da, kate laburreko molekula organikoen sorkuntza ahalbidetuz. Hornitutako energia ez denean haustura gehiago eragiteko bestekoa, erradikalek beraien artean erreakzionatzen dute molekula egonkorak sortuz.

Guzti honi, *cracking* termikoa edo krakeo termikoa deritzo (ikusi 18. Irudia). Cracking termikoaren adibide bat [28] 18. Irudia) eta erretxina termoegonkorren kasuan solido eta lurrun egoeren artean gertatzen den sistema kimikoa da. Kate-erreakzioen bitartez ematen denez, hiru etapa nagusitan bana daiteke: Hasiera, hedapena eta amaiera, 19. Irudian frogatu daitekeen bezala.



18. Irudia. Cracking termikoaren adibide bat [28].



### 19. Irudia. Krakeo termikoaren mekanismoa [42].

Erreakzioan sortzen diren produktu zehatzak lehengaiaren araberakoak dira baina orokorrean pirolisian hiru frakzio lortzen direla esan daiteke: solidoa (deskonposatu gabe gelditutakoaz eta karbonizazioaren ondorioz sortutakoaz osotutako frakzioa), likidoa (lurrunak hoztu ondoren sortutako mundrun edo olio fluxua, batzuetan ur-fase batekin agertua) eta gasa (lurrunak hoztu ondoren gas egoeran gelditzen diren konposatuez osotua, besteen artean, hidrogeno, karbono monoxidoa, karbono dioxidoa, metano eta beste hidrokarburoak). Hiru frakzio hauen konposizioa eta kantitate erlatiboa, erreaktore-mota eta lan-baldintzen (tenperatura, beroketa-abiadura eta pirolisi-lurrunen egonaldi-denbora) araberakoa da.

## **1.6.2 Karbono-zuntz hondakinen pirolisi-prozesuaren optimizazioa**

1.5. puntuan ikusi den legez, industria mailan mugimendu txiki bat nabaritzen den arren, ezaguna da pirolisiak badituela kontuan hartu beharreko hainbat puntu: 1) prozesuan ezarritako baldintzen arabera zuntzaren propietate mekanikoak gehiago edo gutxiago kaltetuak izan daitezke, hala nola, trakzio erresistentzia eta *Young*-en modulua [43]. 2) Txar (erretxinaren degradazio termikoaren ondorioz sortutako ikatz-hondakina) delakoaren agertzea zuntzen gainean, berrerabilpen-aplikazioak murriztuz eta propietate fisikoetan negatiboki eraginez [44,45]. 3) Pirolisian sortutako lurrunen konplexutasun nabarmena [6,34].

Pirolisiaren bitartez berreskuratutako zuntzeko solidoari dagokionez, sortu daitezkeen txar edota polimero arrastoak, pirolisi osteko oxidazio prozesu kontrolatu baten bitartez desagerrarazi daiteke [46]. Hau horrela izanda, berreskuratutako karbono-zuntzak erretxina berriarekin berriro inpregnatu daitezke ondoren aplikazio ez estrukturaletan [47] edo estrukturaletan [19] erabiltzen diren materialak fabrikatzeko edota material termoplastikoen fabrikazioan errefortzu moduan erabil daitezke [48]. Pirolisian lurrunak kondentsatzen utziz gero jakina da lortutako likidoei zaila dela irtenbide zehatz eta zuzen bat aurkitzea merkatuan edota findegietan onartua izatea. Produktu kutsakorak izan ohi dira: hidrokarburo aromatikoak, naftenikoak, linealak, nitrogenodun eta oxigenodun konposatu organikoak, tamaina molekular desberdinetakoak, etab., agertzen dira [49,50]. Beraz, karbono-zuntzeko hondakinen arazoa konpondu nahian, beste hondakin arriskutsu bat ekoizten hastearen arriskua dago. Kondentsaezinak diren konposatuei, hots, gasai dagokionez, hidrogeno gutxi, karbono monoxido gutxi, karbono dioxido eta hidrokarburoz, hau da, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, osoturik egon ohi dira [46,49].

Likidoen konposizio ez-erakargarria ikusirik, gasen kantitatea maximizatzea eta konposizioa optimizatzea izan behar du helburu, era berean likidoen kantitatea txikiagotzea erdietsiz. Horretarako, ikerketa taldearen baitan egindako azkenengo tesian oinarrituta [51], pirolisi-erreaktorearekiko seriean kokatutako hodi-erreaktore bat ezarri da, bertan krakeo termiko edota termiko-katalitiko gauzatzeko. Era horretan, gasen kantitatea handituko da, likidoena txikituz. Likidoen kantitatea txikitzearekin bat, beraien konposizioa hobetuko da konposatu organikoa gutxituz edota desagerrararaziz [51].

### 1.6.2.1 Lurrunen tratamendua

#### 1.6.2.1.1 Tratamendu termikoa

Kasu honetan, lurrunen tratamendu termikoa izanik, tratatu beharreko konposatuak pirolisian tratatu beharrekoen baino kate-luzera txikiagoak izango dira, aldez aurretik pirolisi-erreaktorean krakeo termikoa jasan baitute. Prozesuan lortuko den krakeo maila eta amaierako produktuak hasierako laginak jasandako tenperaturaren menpe daude batez ere. Orokorrean, gero eta tratamendu tenperatura garaiagoa, orduan eta krakeo errendimendu handiagoa lortzen da. Hala ere, badira zenbait parametro garrantzitsuak izango direnak tratamenduan eta eragin zuzena izango dutenak emaitzetan, hala nola, egoitza-denbora edota lurrunen elikadura abiadura. Oro har, egoitza-denbora altuek krakeo-errendimendu altuak sortuko dituzte [51].

Krakeo termikoa sortaraztearen helburu bakarra, hau ezean kondentsazioan sortuko diren mundrun molekulak krakeatzea da kate-luzera laburragoko konposatuak lortzeko. Hori horrela izanik, pirolisi-lurrunetatik, likido erabilgarriak erdiesteko aukera dago, kasu batzuetan fase organikoa deuseztatzea heldu arte, hots, fase urtsuarekin soilik geratuz. Gasen kasuan, pisu molekular baxuko hidrokarburoak eta hidrogenoa lortu daitezke, esaterako. Gainera, lurrunen tratamendu termikoa ez ezik lurrunen tratamendu termo-katalitikoa baliagarria izan daiteke lurrunen konposizioa krakeoa eta erreformatuaren bitartez optimizatzen.

#### 1.6.2.1.2 Tratamendu termo-katalitikoa

Katalizatzaileen erabilerak eragin nabaria izaten du pirolisi prozesuetan: bai pirolisi-errendimenduetan, baita pirolisi-likido eta gasen konposizioan ere. Alde batetik, katalizatzaile azidoek krakeo-errendimendua handitzen dute likido-errendimenduak jaitzaraziz eta era berean gas-errendimenduak igoaraziz. Beste alde batetik, erreformatu-katalizatzaileak erreformatu erreazioak ( $C_xH_y + H_2O \rightarrow CO/CO_2 + H_2$ ) edo *Water Gas Shift* ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ) sustatzeko gai dira, pirolisi-gasen  $H_2$  ekoizpena handituz.

Industria kimikoan, materia polimerikoen pirolisian erabiltzen diren katalizatzaileei dagokionez, erdiegituratuak [52,53], oxido metalikoak (nikel oxidoa adibidez) [54,55] eta batez ere solido azidoak (prozesu petrokimikoetako korrante astunen krakeoan erabilitakoak) dira ikertuenak. Aipatzekoa da zeolita puruen [56,57], eta oinarri zeolitikoa daukaten katalizatzaileen, esaterako FCC (*Fluid Cracking Catalysts*) erabilera [58,59].

Krakeorako zeolita-katalizazaileen erabilera eraginkorra ikusirik, katalizatzaile hauek pirolisi saiakuntzetatik eratorritako lurrunen optimizazio-ikerkuntzetan, abiapuntu izan dira [60–64]. Zeoliten artean, ZSM-5 zeolita ikertuena izan da, batez ere kiskaltze egoeran (hidrogeno forman), HZSM-5 bezala, alegia. HZSM-5-ak krakeorako eta desoxigenaziorako onuragarriak diren azidotasun altuko, aktibitate altuko eta gainazal hautagarritasun ona daukaten katalizatzaileak dira. HZSM-5-aren krakeo gaitasuna ezaguna da hainbat lanetan argitaratua izan delako [65–67]. Azidotasunari egotzi beharreko gaitasun honi esker, likidoen errendimendua jaitsi eta gasena igo egiten da. Honez gain, HZSM-5 katalizatzaileak frakzio oxigenatuak C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> tarteko hidrokarburo nahaste arinetan bihur ditzake deshidratazio eta desoxigenazio erreakzioen bitartez, CO, CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub>O lortuz [68–70]. Hori dela eta, HZSM-5-a tesi honetan erabili den katalizatzaileetariko bat izan da pirolisi-lurrunen krakeoarekin pirolisi-lurrunen optimizatzeko, hau da, pirolisi-likidoak minimizatzeko eta pirolisi-gasetako hidrogeno kantitatea maximizatzeko.

Pirolisi-gasen hidrogeno kantitatea orokorrean krakeo-erreakzioen ondorioz handitzen den arren, hidrogenoa lortzeko era eraginkorragoa, hautakortasunaren ikuspuntutik, ur-lurrun bidezko erreformatua da [71–75]. Ur-lurrun bidezko erreformatuak, izenari zor, ura beharrezko duen prozesua da. Hala ere, ez da beti ura elikatu beharrik, maiz, pirolisi-lurrunetan baitago prozesua aurrera eramateko beste ur-lurrun. Edozein kasutan, katalizatzaile egoki baten presentzia nahitaezkoa da, erreformatua sustatuko duen katalizatzailearena, alegia. Katalizatzaile hauek euskarri azido eta fase aktibo (metala) batez osoturik daude.

Nikela (Ni) da fase aktibo gisa erabili den metalik ohikoena hainbat hondakin organikoren tratamenduan [76–78]. Nikel-katalizatzaileek mundrunen krakeoa eraginkorki sustatzen dute batez ere lan-baldintza egokienak ezarrita badaude [79–82]. Gainera, ikusi da nikeldun katalizatzaileek asko hobetzen dutela pirolisi-prozesuan lortutako hidrogeno gas errendimendua [83,84]. Euskarri dagokionez, material desberdinez ekoiztutako euskarri desberdinak erabili daitezke: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, dolomita, olibinoa, etab. Beraien artean, alumina da metal aktibodun euskarri ohikoena [85]. Are gehiago, ikertzaile batzuen aburuz, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatzaileek aktibitate hobeak dituzte katalizatzaile-euskarri bezala beste material bat erabiltzen duten katalizatzaileek baino [86,87]. Eta hori dela eta, industria mailan asko dira Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> euskarriko erreformatu-katalizatzaileak erabiltzen dituzten prozesuak, eta konkretuki Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> motako katalizatzaileak [88].



Ni zeolitei ere gehitua izan daiteke. Kasu horretan, katalizatzaile-funtzio desberdinen aktibitate erlatiboa (metala/azidoa) interes altuko kontua da [89]. Katalizatzaile hauen aktibitate bifuntzionala (funtzio azidoa eta metal funtzioa) dela eta, koke sorrera-tasa gutxitzen da [90]. Are gehiago, zeolita-eraldatu hauek, krakeorako aktibitate hobetua erakutsi dute [91,92].



## **2. KAPITULUA: Tesiaren helburuak eta nondik norakoak**



**1. Kapitulu**an azaldutako aurrekariak kontuan hartuta, jarraian tesiaren helburuak eta nondik norakoak azalduko dira **2. Kapitulu** honetan.

Tesi honen helburu nagusia karbono-zuntzaren eskari globalaren hazkundearen iragarpena ikusirik, industria desberdinek sortzen eta sortuko dituzten karbono-zuntzezko material konposatu hondakinen kudeaketa-arazoei irtenbide bat ematea da, pirolisian oinarritutako birziklatze-prozesu baten bitartez. Ikerketa lan honetan material konposatu berriak ekoizteko erabilgarriak diren karbono-zuntz birziklagarriak berreskuratzea izango da jomuga, eta beste alde batetik, pirolisian erretxinaren deskonposaketatik eratorritako gasak eta likidoak baliagarriak izatea energia iturri edota produktu kimiko bezala. Horreterako, hurrengo helburu partzialak bete behar dira:

- Karbono-zuntzaren propietateak bermatzen dituzten eta gasen eta likidoen ezaugarriak eta erabilerak optimizatzen dituzten pirolisi-baldintza egokienak lortzea.
- Karbono-zuntz birziklagarriak lortzeari dagokionez, pirolisi beroketa-abiaduraren eragina eta pirolisi osteko karbono-zuntz egokitzapen prozesuaren (oxidazio kontrolatua) beharizana aztertzea eta ikertzea.
- Pirolisi-lurrunen optimizazioari dagokionez, pirolisi-lurrunen tratamendurako tenperatura, pirolisi-lurrunen tratamendurako betegarriaren presentzia eta betegarri-ezaugarrien eragina, eta pirolisi-lurrunen tratamendurako hainbat katalizatzaile desberdinen eragina aztertzea.
- Karbono-zuntzen birziklagarritasuna frogatzea, karbono-zuntz berreskuratuekin material konposatu berriak ekoizten eta beraien kalitatea aztertzen.

Oro har, diseinatu, garatu eta balioztatu nahi den prozesuak hurrengo oinarritzko baldintzak bete behar ditu: 1) ingurumenarekiko jasangarria izatea eta 2) teknikoki eta ekonomikoki lehiakorra izatea. Zehaztutako helburuen erdiespen arrakastatsuak berebiziko garrantzia izango du CFRP-en pirolisi-birziklapen prozesuaren ezarpen industrial bideragarria eta jasangarria izateko ingurumen-ikuspuntutik eta ikuspuntu ekonomiko eta sozialetik.



### **3. KAPITULUA: Prozedura esperimental**

### 3.1 Laginak

Tesi honetan biltzen den ikerkuntza-lanean, hiru lagin mota erabili dira. Aztertutako lagin guztiak material konposatuak izan dira, zehazki, material polimeriko (erretxina) termoeonkor eta errefortzu-material batez (karbono zuntzak) osatuak. Hainbat irizpide erabili daitezke lagin hauek sailkatzeko orduan, hala nola, hondakin mota, material polimeriko mota eta laginaren baitako errefortzu-materialaren banaketa. Hondakin motari erreparatuz, bizi-amaierara iritsitako laginak eta ekoizpen prozesuan sortutako hondakinak bereizi daitezke. Material polimeriko motari dagokionez, erabilitako lagin guztiak material polimeriko termoeonkorra izan dute baina, erretxina desberdina: epoxia eta polibenzoxazina. Azkenik, errefortzu-materialaren banaketaren inguruan, norabide bakarreko errefortzua daukaten laginak eta ehun formako errefortzua daukaten laginak aztertu dira. Jatorriari dagokionez, erabilitako lagin guztiak industria aeronautikotik eratorritakoak izan dira.

4. Taulan tratatutako hiru laginen ezaugarriak ikusi daitezke laburbilduta. Bertan antzeman daiteke polibenzoxazina prepreg-a ekoizpen hondakina dela eta polibenzoxazina erretxina duen eta ehun erako karbono-zuntz banaketa duen lagina dela. Epoxi prepreg-a ere ekoizpen hondakina da, baina norabide bakarreko karbono-zuntz banaketa eta epoxi motako erretxina ditu. Azkenik, CFRP ondua, epoxi motako erretxina eta ehun erako karbono-zuntz banaketa duen bizi-amaierako hondakina da. 3.1.1, 3.1.2 eta 3.1.3 puntuetan aurkeztuko dira zehaztasunez aipatutako laginak.

4. Taula. Ikerketa lanean erabilitako laginen sailkapena.

	Hondakin mota		Erretxina mota		Errefortzu banaketa	
	<i>Ekoizpena</i>	<i>Bizi-amaiera</i>	<i>Epoxia</i>	<i>Polibenzoazina</i>	<i>Norabide bakarra</i>	<i>Ehuna</i>
<b>Polibenzoxazina Prepreg-a</b>	x			x		x
<b>Epoxi Prepreg-a</b>	x		x		x	
<b>CFRP ondua</b>		x	x			x

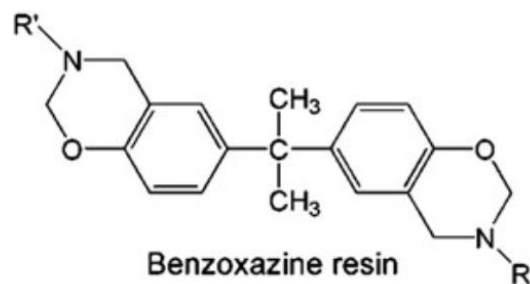
#### 3.1.1 Polibenzoxazina prepreg-a

Saiakuntzetan erabili den laginetariko bat iraungitutako polibenzoxazina prepreg-a da. Industria aeronautikoko ekoizpen-prozesutik eratorritako ehun formako karbono-zuntz banaketa duen ebakin-hondakina da. 7 µm-ko diametroa duten Toray T300/3k karbono-zuntzez (% 61, masaren %) eta polibenzoxazina izeneko material



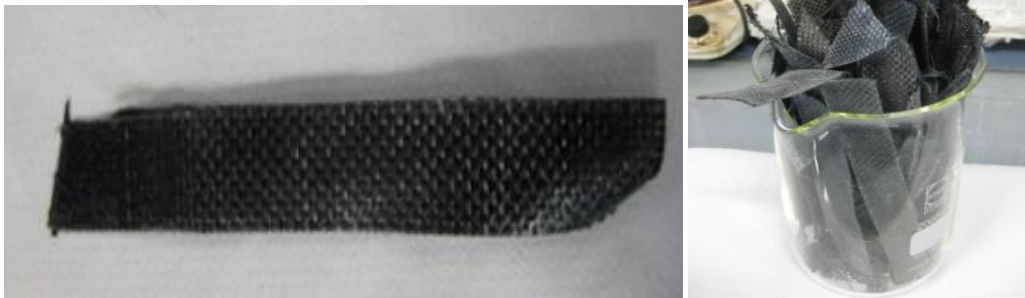
polimerikoz (% 39, masaren %) osoturik dago. Karbono-zuntz eta erretxina masa-ehunekoak zehazteko erretxinaren oxidazio kimikoan datzan ASTM D3171-76 (*Standard Test Methods for Fiber Content of resin-matrix composites by digestion*) metodo estandarra erabili da. 3.5.1.4 puntuan aurkeztuko da metodoa pausorik pauso.

Polibenzoxazina polimero termoeonkor erretikulatua da. Hori dela eta, egonkortasun dimentsional eta termikodun polimeroa da. Hartara, suaren aurkako aplikazioetarako, isolatzaile edo estalki termiko bezala erabilia izan da instalazio elektrikoetan. Honez gain, berniz, laka eta itsasgarrietan ere erabili izan da [93]. 20. Irudia; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**n ageri diren monomero funtzioanitzekin kopolimerazioz lortutako polimeroa da polibenzoxazina. Erretxina fenoliko bezala sailkatzen da polimero hau. Benzoxazina monomeroak deribatu fenoliko, formaldehido eta lehen mailako amina baten elkarrekintzatik sortutako polimeroak dira [94].



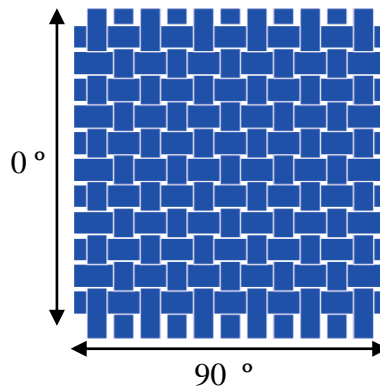
**20. Irudia.** Benzoxazina monomero baten egitura molekularra [95].

Karbono-zuntzari dagokionez, orientazio bikoitzeko karbono-zuntz ehuna dela ikusi daiteke 21. Irudian, hau da, karbono-zuntz hari multzoak  $0^\circ$  eta  $90^\circ$  norabideetan kokatuta daude (ikusi 22. Irudian azalpen-eskema).



**21. Irudia.** Polibenzoxacina prepeg-tira bakana (ezkerra) eta erreaktorean sartu beharreko polibenzoxazina prepeg-multzoa (eskuina).

Hondakin-lagina xafletan iritsi den arren, 200 x 20 mm tamainako tirtetan ebaki da (ikus 21. Irudia) pirolisi-erreaktorean sartu dadin eta era berean, birziklapen prozesuan berreskuratutako karbono-zuntzak behar bezain besteko luzera izan dezan karakterizazio mekanikorako.



**22. Irudia.** Karbono-zuntz multzoak 0° eta 90° norabideetan kokatzearen azalpen-eskema [4].

Karbono-zuntzaren propietateei dagokionez, 5. Taulan laburbiltzen dira propietate nagusienak.

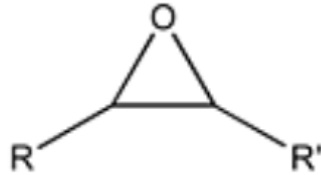
**5. Taula.** 7 µm-ko diametroa duen Toray T300/3k karbono-zuntzaren propietate nagusiak [96].

Zuntza	Trakzio-erresistentzia [MPa]	Young Modulua [GPa]	Luzapena [%]	Dentsitatea [g cm <sup>-3</sup> ]
Toray T300/3K	3530	230	1,5	1,76

### 3.1.2 Epoxi prepeg-a

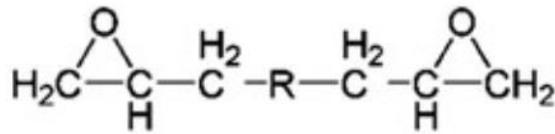
Ikerkuntzan zehar erabili den beste lagin-hondakin bat *Airbus Operations SLU*-k bere hegazkin-ekoizpen prozesuan erabiltzen duen M21/34%/UD194/T800S/300ATL

epoxi prepreg-biribilkia izan da. 4. Taulan aipatu bezala, industria aeronautikotik eratorritako norabide bakarreko karbono-zuntzez (% 66, masaren %) eta epoxi (% 34, masaren %) erretxinaz osaturiko ekoizpen-hondakina da. Hondakinaren baitako epoxi-erretxina, *Hexcel* konpainiaren *Hexply M21*-a da. Epoxi bat denez, 23. Irudian ageri den oxido atomo bakana eta bi karbono atomodun talde epoxidoa darama baitan.



**23. Irudia.** Epoxi-erretxinaren baitako talde epoxidoaren egitura kimikoa [97].

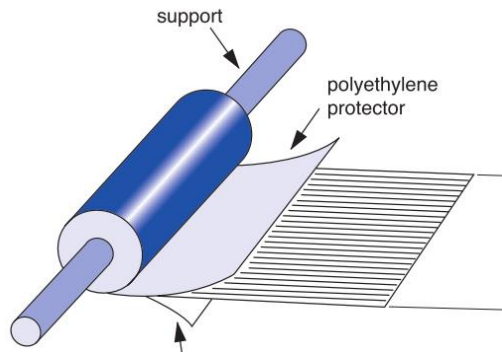
Hau horrela izanik, epoxi erretxina sortzeko erabiltzen den aitzindariaren arabera epoxi erretxina desberdinak lor daitezke. 24. Irudian ikusi daiteke epoxi erretxina baten egitura kimiko orokor bat.



**24. Irudia.** Epoxi monomero baten egitura molekularra [95].

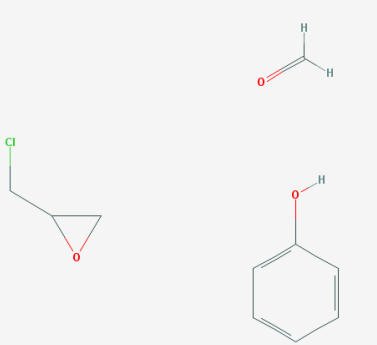
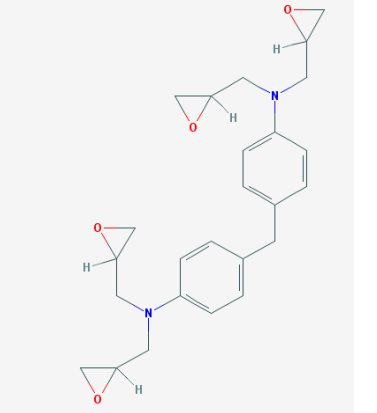
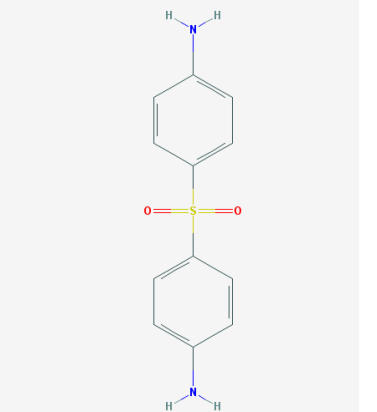
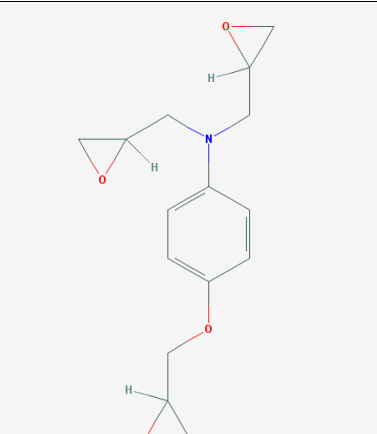
Polibenzoxazina erretxinarekin ekoiztutako konpositeekin alderatuz, epoxi erretxinadun konpositeek propietate mekaniko hobeak dituzte. Hori dela eta, epoxi erretxinadun konpositeak hegazkinen lehen mailako egituren erabiltzen dira [98]. Kasu honetan, M21 erretxina

6. Taulan behatu daitekeen konposatu kimikoaz osatuta dago. Karbono-zuntzari dagokionez, 5  $\mu$ m-ko diametroa duten Toray T800S karbono-zuntzez osatua dago lagin hau, norabide bakarreko banaketan (ikus 25. Irudia).

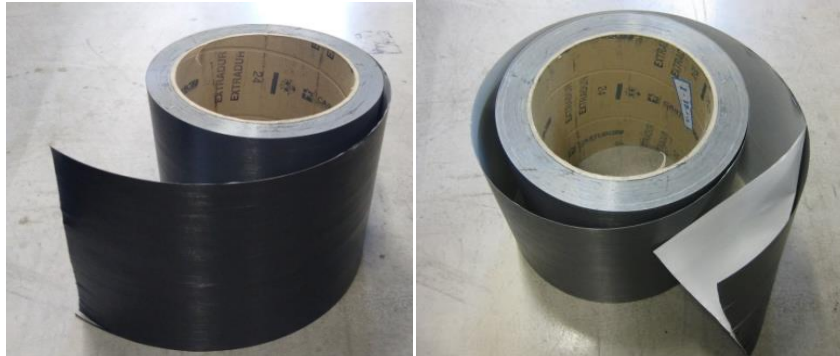


**25. Irudia.** Norabide bakarreko karbono-zuntzeko prepreg-aren itxura.

6. Taula. M21 erretxinaren osagai kimikoak [99].

Izena	Formula kimikoa	Egitura molekularra [100]
Formaldehido, oligomero erreakzioko produktuak 2,3-epoxipropano eta fenolarekin	$C_{10}H_{13}ClO_3$	 <p>The image shows three chemical structures: formaldehyde (HCHO), 2,3-epoxypropyl chloride (a three-membered epoxide ring with a -CH2CH2Cl group), and phenol (a benzene ring with an -OH group).</p>
4,4'-Metillenbis[N,N-bis(2,3-epoxipropil)anilina]	$C_{25}H_{30}N_2O_4$	 <p>The image shows the chemical structure of 4,4'-methylenebis[N,N-bis(2,3-epoxypropyl)aniline], which consists of two N,N-bis(2,3-epoxypropyl)aniline units connected at their para positions by a methylene (-CH2-) bridge.</p>
DAPSONA	$C_{12}H_{12}N_2O_2S$	 <p>The image shows the chemical structure of Dapsone (4,4'-diaminodiphenyl sulfone), which consists of two benzene rings connected at their para positions by a sulfone (-SO2-) bridge, with an amino group (-NH2) attached to each ring.</p>
p-(2,3-epoxipropoxi)-N,N-bis(2,3-epoxipropil)anilina	$C_{15}H_{19}NO_4$	 <p>The image shows the chemical structure of p-(2,3-epoxypropoxy)-N,N-bis(2,3-epoxypropyl)aniline, which consists of an N,N-bis(2,3-epoxypropyl)aniline unit with a 2,3-epoxypropoxy group (-OCH2CH2CH2-) attached to its para position.</p>

26. Irudian ageri den bezala jaso da hondakina, hau da, prepreg-biribilki moduan. Biribilki hau hegazkin-egitura egiteko erabiltzen den ATL makina automatizatueta erabiltzen da. Epoxi prepreg-a (% 69,7, masaren %) eta silikonadun papera estalki (% 30,3, masaren %) moduan duela.



**26. Irudia.** Saiakuntzetan erabiltzeko epoxi prepreg-biribilki hondakina eta silikonadun papera erakutsiz.

Pirolisi-erreaktorean sartzeko, 1125 mm x 50 mm-ko tirak ebaki dira, ahalik eta karbono-zuntz luzeenak berreskuratzeko asmoz (erreparatu 27. Irudia).



**27. Irudia.** Prepreg-hondakina erreaktorera sartu aurretik.

Karbono-zuntzaren propietateei dagokionez, 7. Taulan laburbiltzen dira propietate nagusiak.

**7. Taula.** T800S karbono-zuntzaren propietate nagusiak.

Zuntza	Trakzio-erresistentzia [MPa]	Young Modulua [GPa]	Luzapena [%]	Dentsitatea [g cm <sup>-3</sup> ]
T800S	5880	294	2,0	1,80

### 3.1.3 CFRP ondua

Lagin hau, aurreko biak ez bezala, karbono-zuntzeko material konposatu ondua da. 28. Irudian erreparatu daiteke haren itxura.



28. Irudia. Karbono-zuntzeko material konposatu onduaren itxura.

Mostoleseko *Universidad Rey Juan Carlos* unibertsitateko *Matematika Aplikatua, Materialen Zientzia eta Ingeniaritza eta Teknologia Elektronikoa* Sailean eskuratu dira hura ekoizteko materialak, hala nola, *AS4C 3K 5 Harness* itxurako karbono-zuntz ehuna, epoxi motako erretxina lortzeko erabilitako *Araldite LY 556* aitzindaria, ontze-prozesua egikaritu dadin beharrezkoa den *XB 3473* gogortzailea eta ekoizpen-prozesuan nahitaezkoak diren eta 3.6. puntuan zehatz-mehatz azalduko diren hainbat material eta tresna.

*Araldite LY 556* aitzindaria eta *XB 3473* gogortzailearen hornitzaile den *Huntsman*-ek eskainitako datuak ageri dira 8. Taulan. Ikusi daitekeenez, aitzindariak diglizidil eter bisfenol A (DGBA) molekulan oinarritutako formulazioa du.

8. Taula. Epoxi erretxinan erabilitako osagaien propietateak *Huntsman*-en arabera.

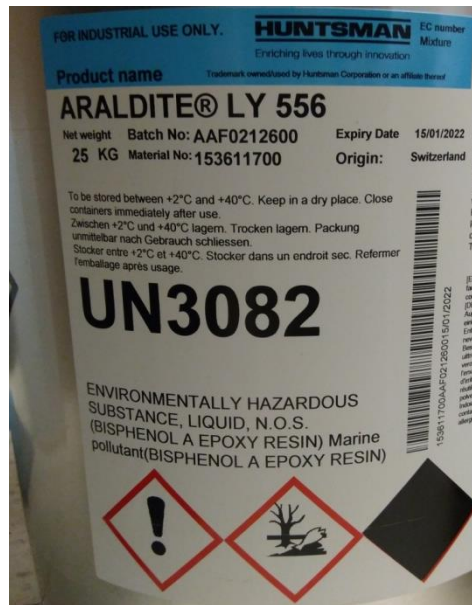
Osagaia	Izaera	Biskositatea (25 °C) [mPa s]	Dentsitatea [g cm <sup>-3</sup> ]
<i>Araldite</i> ® <i>LY 556</i>	Bisfenol A	10000-12000	1,15-1,2
<i>Araldite</i> ® <i>XB 3473</i>	Amina aromatikoa	95-145	0,99-1,02

Aitzindaria eta gogortzailea nahastuz lortutako erretxina giro tenperaturan biskositate baxukoa denez, egokia da material-konposatuen infusio bidezko fabrikaziorako, esaterako hutsarekin lagundutako erretxina-transferentzia bidezko moldaketarako (*VARTM* teknologia, 3.6 puntuan azaldua). Honez gain, *LY556/XB 3473* sistema industrian maiz erabiltzen den formulazioa da, egitura-funtzioa beteko duten material konposatuak ekoizteko. Industria desberdinen artean, industria aeronautikoan baliatzen da gehien bat. Hori dela eta, 9. Taulan ageri diren gomendioak eta datuak eskaintzen ditu hornitzaileak.

9. Taula. LY556/XB 3473 sistema erabiltzeko Huntsman-ak eskaintako gomendioak eta datuak.

Masa erlazioa (LY556/XB 3473)	Dentsitatea [g cm <sup>-3</sup> ]	Biskositatea (25 °C) [mPa s]	Gel denbora 140°C-an [min]
100/23	1,12-1,16	6000	35-43

Honez gain, 29. Irudian eta 30. Irudian ageri dira erretxinaren eta gogortzailearen etiketak, hurrenez hurren.



29. Irudia. Araldite LY556 aitzindariaren etiketa.

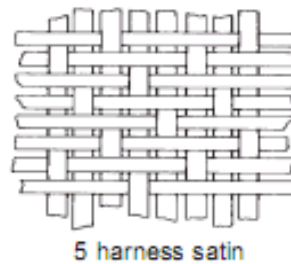


30. Irudia. XB 3473 gogortzailearen etiketa.

AS4C 3K 5 Harness itxurako karbono-zuntz ehunari dagokionez, Hexcel konpainiak hornitutako 0/90 motako ehuna da. 31. Irudian ageri da beroren itxura.



Karbono-zuntzaren propietateei dagokionez, 10. Taulan laburbiltzen dira propietate nagusienak.



**31. Irudia.** Karbono-zuntzeko material-konposatuaren fabrikazioan erabilitako *5 Harness AS4C 3K* karbono-zuntz ehunaren itxura.

**10. Taula.** AS4C 3K karbono-zuntzaren propietate nagusiak.

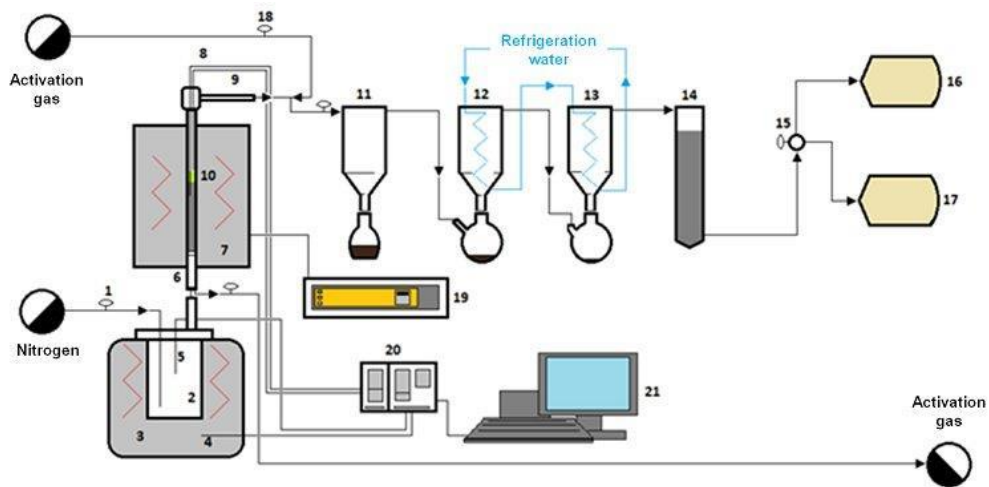
Zuntza	Trakzio-erresistentzia [MPa]	Young Modulua [GPa]	Luzapena [%]	Dentsitatea [g cm <sup>-3</sup> ]
AS4C 3K	4385	231	1,8	1,78

### 3.2 Saiakuntzak

Ikerkuntzan zehar egindako saiakuntzak, Bilboko Ingeniaritza Eskolan, Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumen Ingeniaritza Saileko Pirolisi eta Gasifikazio taldeak daukan planta pilotuan gauzatu dira. Pirolisi eta Gasifikazio taldea, *Sustainable Process Engineering (SuPrEn)* ikerketa taldeko partaide da. Karbono-zuntza birziklatzeko beharrezkoak diren bi prozesuak, hau da, pirolisia eta oxidazioa, jarraian azalduko den planta pilotuan burutu dira.

#### 3.2.1 Pirolisia

Pirolisi-saiakuntzak gauzatzeko erabili den planta pilotuaren eskema 32. Irudian ageri da. Ikusi daitekeenez, seriean konektatutako bi errektorez eta lurrunen kondentsaziorako eta likido-gas banaketarako sistemaz osaturik dagoen laborategi eskalako planta pilotu bat da. Planta pilotuaren fluxu diagramaz gain 33. Irudian pirolisi-planta pilotuaren argazkia ere ageri da.



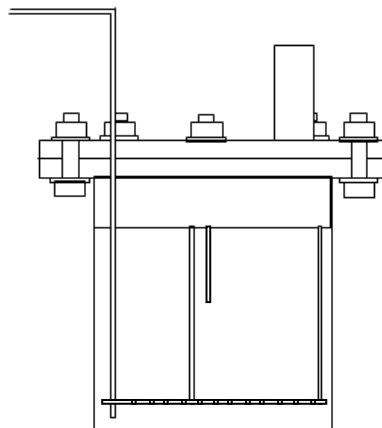
1. Emari-neurgailua	11. Giro-tenperaturako kondentsadorea
2. Tratamendu termikoen errektorea (TTE)	12. Hozte-sistemadun 1.kondentsadorea
3. TTEaren labea	13. Hozte-sistemadun 2.kondentsadorea
4. TTEaren labearen termoparea	14. Ikatz-aktibatudun dorrea
5. TTEaren termoparea	15. T balbula
6. Hodi-erreaktore	16. Gas-poltsa
7. Hodi-erreaktorearen labea	17. Gas-poltsa
8. Hodi-erreaktorearen 1.termoparea	18. Hodi-erreaktorearen labearen kontrolagailua
9. Hodi-erreaktorearen 2.termoparea	19. TTEaren labearen kontrolagailua
10. Katalizatzailea	20. Ordenagailua

32. Irudia. Pirolisi-planta pilotuaren fluxu-diagrama.



**33. Irudia.** Pirolisi-planta pilotuaren argazkia.

Tratamendu termikoen errektorea (2), 3,5 L-ko bolumen erabilgarria daukan 316 kodedun altzairu herdoilgaitzezko tanke-itxurako errektorea da, non ohiko saiakuntza batean, 100 g lagin sartzen baitira. Errektorea inguratzen duen labe elektrikoari (3) esker, erradialki berotzen da lagina. Temperatura momentu oro kontrolpean izateko errektorearen erdigunean kokatzen den termoparea (5) erabiltzen da. Egin nahi den prozesuaren arabera, elikadura-gas anitz erabili daitezke, nitrogenoa edota airea esaterako. Hori dela eta, konposite-laginen birziklapenerako beharrezkoak diren bi prozesuak, pirolisia eta oxidazioa, hain zuzen ere, errektore honen baitan gauzatzen dira bata bestearen atzetik. Tratatu beharreko lagina, elikadura-gasarekiko elkarzut kokatzen da. Gasa errektore-hondotik sartu eta plater-banagailuaren laguntzaz errektorearen sekzio guztian homogeneoki banatzen da. 34. Irudian ageri den ebaketa-eskeman ikusi daiteke tratamendu termikoen errektorearen itxura barrutik.



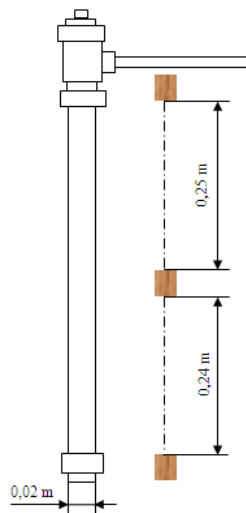
**34. Irudia.** Tratamendu termikoen errektorearen ebaketa-eskema.

Saiakuntza hasten denean, material konposatuaren pirolisia gertatzen da, hau da erretxinaren deskonposaketa termikoa, errektorea 500 °C arte berotzearekin bat (N<sub>2</sub>-ko atmosferan, oro har). Temperaturaren hautaketan prepreg-ekin egindako hainbat ikerkuntza hartu da oinarri [44,46,101]. Tesian zehar bi beroketa-abiadura desberdin erabili dira. Alde batetik, 12 °C min<sup>-1</sup> eta bestetik, 3 °C min<sup>-1</sup>. Honez gain, 500 °C-ko isoterma bat ezartzearen eragina ere aztertu da ikerketan zehar. Errektoreak lan-erregimen erdi-jarraian egiten du lan, sortutako produktuak errektoretik irteten direlarik saiakuntzean zehar.

Honenbestez, tratamendu termikoen errektorea berotzen doan heinean konposite-erretxinaren deskonposaketatik eratorritako lurrinak bigarren errektorerara igarotzen dira, hodi-errektorerara (6), alegia. Hodi-errektorea, bertara iristen diren lurrunen tratamendu termikoa edota termo-katalitikoa mamitzeaz arduratzen da. 1 hazbeteko kanpo-diametroa eta 0,5 m-ko luzera duen 309 kodedun altzairu herdoilgaitzezko hodia da.

Hodi-errektorea, tratamendu termikoen errektorea bezala, modu erradialean berotzen da hura inguratzen duen labe elektrikoaren (7) bitartez. Saiakuntzetan 700 °C eta 900 °C arteko temperaturak erabili dira. Honez gain, kasu batzuetan, partikula tamaina edota konposizio kimiko desberdineko betegarriak erabili dira pirolisi-prozesutik eratorritako lurrunen tratamenduan zer eragin daukaten aztertzeko. Aurreikus daitekeena da, betegarriaren eraginez lurrunen hodi-errektoreko egoitza-denbora handitu egiten dela eta ondorioz, lurrunen tratamendu termiko edota termo-katalitikoa jasateko denbora handitu egiten dela. Beraz, lurrunen tratamendua helburu izanik, saiakuntza batzuetan, kasuan kasuko betegarriaren 150 mL erabili dira guztira.

35. Irudian ikusi daiteke betegarriaren kokapena hodi-errektorearen baitan. Bertan, erreparatu daitekeenez, kordierita zeramikazko hiru monolito erabili dira betegarria errektorearen barrenean eusteko.



35. Irudia. Hodi-erreaktorearen eskema.

Hodi-erreaktoretik irteten diren lurrinak, hiru kondentsadorez (11, 12, eta 13) osoturiko lurrunen kondentsaziorako eta likido-gas banaketarako gunera igarotzen dira. Hartara, lurrun-presio altua daukaten konposatuak gas egoeran iraungo dute eta bestelakoak kondentsatu egingo dira bidean aurkitzen diren kondentsadore desberdinetan. Gas egoeran darraiten konposatu horiek ikatz-aktibatudun dorretik (14) igarotzen dira, ur-lurrina, oraindik kondentsagarriak izan daitezkeen konposatuak eta partikula txikiak Tedlar plastikozko gas-poltsetara (16 eta 17) iristea ekiditeko asmoz. Ikerketa taldeak aldeztu aurretik frogatua du ikatz-aktibatuak ez duela nabarmen eraldatzen  $C_1$ - $C_6$  hidrokarburoen edukia gasetan. Era berean baieztatuta dauka gas-poltsetan kondentsagarriak izan daitezkeen konposatuak iragazten dituela ikatz-aktibatuak [102]. Aipaturako planta-pilotuaren atal guztiak silikonazko hodiez konektaturik daude (ikus 33. Irudia).

Orain arte berariaz aipatu ez den arren, pirolisi-prozesurako egokiak diren baldintza erreduzitaileak, hots, atmosfera inerteia, bermatzeko asmoz eta pirolisian sortutako lurrinak erreaktoretik kanporarazteko, orain arte ikerketa taldeak  $1 \text{ L min}^{-1} \text{ N}_2$  emaria elikatu du pirolisi-prozesuan zehar era jarraian. Hala ere, ikerketa lan honetan aztergai den birziklapen prozesuaren bideragarritasun ekonomikora hurbiltzeko asmoz,  $\text{N}_2$  elikadura barik lan egiteak dakartzan onurak eta ondorioak ere aztertu dira. Horretarako, hainbat saiakuntza egin dira parametro bakarra aldatuz: nitrogeno gas-elikatuaren presentzia.

Pirolisi-errendimenduak kalkulatzeko, pirolisi-saiakuntza bakoitzean sortutako solido eta likidoak pisatu egin dira eta masa-ehunekoa kalkulatu da tratamendu termikoen erreaktorean sartutako hasierako konposite lagina kantitatearekiko. Gas-errendimenduari dagokionez, hura, 100 arteko diferentziaz kalkulatu da, hau da, solido-errendimendua, likido errendimendua eta gas-errendimendua batuz, 100 eman behar du. Saiakuntzen errepikakortasuna bermatuz, ikasketa honetan aurkeztutako errendimenduak gutxienez bi saiakuntzen errendimenduen arteko batezbestekoa eginez kalkulatu dira. Errendimenduen batezbestekoa esanguratsua izan dadin, bi saiakuntzen artea ezin daiteke egon 3 puntu baino gehiagoko alderik.

Prozesu industrialetan ohikoa den legez, metaldun katalizatzaileak aktibatu egin behar dira saiakuntza aurretik. Aktibazio-prozesua hurrengoan datza: katalizatzailean dagoen metal oxidoa erreduzitu egiten da kimikoki, metal oxidoa egoera metalikora eraldatuz, hau da, egoera aktibatura. Horretarako, bolumen portzentajeen % 10 H<sub>2</sub>, % 10 N<sub>2</sub> eta gainerakoa Ar daukan gas nahastea hodi-erreaktoretik pasarazi da, katalizatzailearekin tenperatura batean eta denbora jakin bat kontaktuan egon dadin. Tenperatura eta erredukzio-denbora zehazteko, katalizatzaile bakoitzaren *Temperature Programmed Reduction* (TPR) analisia egin behar da, 3.5.5.4 atalean azalduko dena. Behin katalizatzailea aktibatuta, tratamendu termikoen erreaktorea eta hodi-erreaktorea lotu egin dira eta saiakuntza-tenperatura arte igo da hodi-erreaktoreko tenperatura, hau lortu bezain laster pirolisia martxan jartzeko.

### **3.2.1.1 Gauzatutako pirolisi-saiakuntzak**

Jarraian, pirolisi-saiakuntzei dagozkien parametroen laburpen bat taularatuko da. Saiakuntzetan erabilitako laginaren arabera, hiru taula sortu dira: 12. Taulan polibenzoxazina prepreg-ari dagokiona, 13. Taula epoxi prepreg-ari dagokiona eta 14. Taula CFRP onduari dagokiona. Epoxi onduen kasuan izan ezik, beste saiakuntza guztietan 100 g lagin erabili dira. 14. Taulan ageri da pirolisi-saiakuntzetan erabilitako CFRP onduen masa.

Katalizatzaile ezaugarriei dagokionez, epoxi prepreg-a tratatzerakoan erabilitako katalizatzaileen masa 3,0 g izan da; polibenzoxazina prepreg-arekin egindako saiakuntzetan, aldiz, 0,6 g erabili dira. Katalizatzaileen kokapenari dagokionez, polibenzoxazina prepreg-a tratatu den saiakuntzetan monolitoen inpregnazio bidea jarraitu da. Epoxi prepreg-a tratatu den saiakuntzetan aldiz, euskarri solido gabeko bidea jarraitu da. Saiakuntzetan erabilitako betegarriaren kantitatea kasu guztietan 150 mL

izan da. Bahetu gabeko betegarriaren partikula-tamaina banaketa 11. Taulan ikusi daiteke.

**11. Taula.** Bahetu gabeko betegarriaren partikula-tamaina banaketa.

<i>dp tartea (mm)</i>	<i>Banaketa (masaren %)</i>
0,2-0,5	0,03
0,5-1,0	0,09
1,0-1,5	44,01
1,5-2,0	48,61
2,0-3,2	7,26

1,5-3,2 mm tarteko partikula-tamaina erabili den saiakuntzetan, 1,5-2,0 mm arteko % 87 (masaren %) lagin eta 2,0-3,2 mm arteko % 13 (masaren %) lagin erabili dira.

12. Taula. Polibenzoxazina prepeg-a tratatu den pirolisi-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena.

	1S	2S	3S	4S	5S	6S	7S	8S	9S
<b>Lagina</b>	Polibenzoxazina Prepeg-a								
<b>T</b> tratamendu termikoen erreaktorea (°C)	500								
<b>Beroketa-abiadura</b> (°C min <sup>-1</sup> )	12,2	3,0							
<b>T</b> hodi-erreaktorea (°C)	500			900					
<b>Hodi-erreaktorearen betegarria</b>	-	-	CSi			CSi	CSi	Kokea	Erregogorra
<b>dp</b> betegarri partikula-tamaina (mm)	-	-	Bahetu gabe			0,5-1	1,5-3,2		
<b>Katalizatzailea</b>	-	-	-	57-4Q	13Ni/HZSM-5	-	-	-	-
<b>Katalizatzaile-masa</b> (g)	-	-	-	0,6		-	-	-	-
<b>Elikadura-gasa</b>	N <sub>2</sub>								
<b>Gas-emaria</b> (mL min <sup>-1</sup> ; 25 °C, 1 atm)	1000								
<b>t</b> isoterma (min)	30								



13. Taula. Epoxi prepreg-a tratatu den pirolisi-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena.

	10S	11S	12S	13S	14S	15S	18S	19S	20S	21S	22S	23S	24S	25S	
<b>Lagina</b>	Epoxi Prepreg-a														
<b>T<sub>hodi-erreaktoea</sub></b> (°C)	900					700					800		-	-	
<b>Hodi-erreaktoearen</b> <b>betegarria</b>	CSi	Erregogorra											-	-	
<b>dp<sub>betegarri</sub></b> <b>partikula-tamaina</b> (mm)	0,5-1,0														
<b>Katalizatzailea</b>	-					-	HZSM-5	CRG-LH	1Pd10C30Ni/Olibino	CRG-LH	-	CRG-LH	-	-	
<b>Elikadura-gasa</b>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	N <sub>2</sub>	-	-	-	-	
<b>Gas-emaria</b> (mL min <sup>-1</sup> ; 25 °C, 1 atm)	1000			1000 <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	1000 <sup>1</sup>	
<b>t<sub>isoterma</sub></b> (min)	30	30	-											-	-

<sup>1</sup>Hasierako 15 minutuetan soilik

14. Taula. CFRP ondua tratatu den pirolisi-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena.

	26S	27S
<b>Lagina</b>	CFRP ondua	
<b>T</b> tratamendu termikoen erreaktorea (°C)	500	
<b>Beroketa-abiadura</b> (°C min <sup>-1</sup> )	3,0	
<b>T</b> hodi-erreaktorea (°C)	700	900
<b>Hodi-erreaktorearen betegarria</b>	Erregogorra	
<b>dp</b> betegarri partikula-tamaina (mm)	0,5-1,0	
<b>Katalizatzailea</b>	-	
<b>Elikadura-gasa</b>	-	
<b>Gas-emaria</b> (mL min <sup>-1</sup> ; 25 °C, 1 atm)	-	
<b>t</b> isoterma erretentzio-denbora (min)	-	
<b>Masa lagina</b> (g)	90,2	82,2

### 3.2.2 Oxidazioa

Orain arte esan bezala, pirolisi ostean solidoan geratzen diren erretxina eta txar arrastoak kentzeko asmoz, oxidazio kontrolatua deritzon tratamendua egin behar zaio solido pirolisatuari.

Saiakuntzen Diseinuaren teoria praktikan jartzeko asmoz eta *Surface Response* metodologia jarraituz bost saiakuntza egin dira tenperatura eta denbora aldatuz pirolisi ostean karbono-zuntz garbiak berreskuratzeko egin beharreko oxidazio kontrolatua optimizatzeko. Era honetan, prozesuaren kostu txikiena eta errendimendu handiena lortzeko beharrezko tenperatura eta denbora lortu dira.

#### 3.2.2.1 Oxidazio-saiakuntzak

Oxidazio saiakuntzen aurreko pirolisi saiakuntzetan lagina  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ -ko beroketa-abiadura erabiliz  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -a berotu da. Hodi-erreaktorean  $0,5\text{-}1\text{ mm}$  arteko partikula tamaina duen betegarri erregogorra erabili da eta  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ezarri dira bertan.

15. Taulan pirolisi-saiakuntzen atzetik jarraian, hau da, tarteko erreaktorearen hozketa barik, egindako saiakuntzak ageri dira. Hauek dira hain zuzen ere, *Surface Response* metodologia aplikatzeko egindako saiakuntzak.

15. Taula. Pirolisi-saiakuntzen ostean, jarraian egindako oxidazio-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena.

	26S	27S	28S	29S	30S
<b>Lagina</b>	Epoxi prepreg-a				
<b>T<sub>oxidazio</sub> (°C)</b>	500	600	500	600	550
<b>Beroketa-abiadura (°C.min<sup>-1</sup>)</b>	-	10	-	10	10
<b>Aire Emaria (L min<sup>-1</sup>) (25°C, 1 atm)</b>	2,0	7,2	7,2	2,0	4,0
<b>Oxidazio denbora (min)</b>	120	33	33	120	60
<b>T<sub>hodi-erreaktoea</sub> (°C)</b>	700				
<b>Hodi-erreaktorearen betegarria</b>	Erregogorra				
<b>dp<sub>betegarri</sub> partikula-tamaina (mm)</b>	0,5-1,0				

16. Taulan aldiz, pirolisi ostean prozesua hoztu eta gero egindako oxidazio saiakuntzen lan-baldintzak ageri dira.

**16. Taula.** Pirolisi-saiakuntza hoztu eta gero egindako oxidazio-saiakuntzetan erabilitako parametroen laburpena.

	<b>27S</b>	<b>28S</b>
<b>Lagina</b>	Epoxi ondua	
<b>T<sub>oxidazio</sub> (°C)</b>	500	
<b>Beroketa-abiadura (°C.min<sup>-1</sup>)</b>	25	25
<b>Aire Emaria (L min<sup>-1</sup>) (25°C, 1 atm)</b>	2	4
<b>Oxidazio denbora (min)</b>	120	30
<b>T<sub>hodi-erreaktoea</sub> (°C)</b>	700	
<b>Hodi-erreaktoearen betegarria</b>	Erregogorra	
<b>ρ<sub>betekin partikula-tamaina</sub> (mm)</b>	0,5-1,0	
<b>Masa lagina (g)</b>	65,5	62,4

### 3.3 Katalizatzaileak

Pirolisi lurrunen tratamendurako hainbat katalizatzaile erabili dira tesi honetan, hala nola, *Katalco Johnson Matthey* konpainiaren bi nikeldun katalizatzaile komertzial, *Zeolyst International*-ek hornitutako zeoliten familiako katalizatzaile komertzial bat, zeolita komertzial honi nikela gehitzerakoan lortutako katalizatzailea eta ikerketa taldearen laborategian ekoiztutako katalizatzaile bat. Jarraian, zehatz-mehatz aurkeztuko dira arestian aipatutako katalizatzaileak.

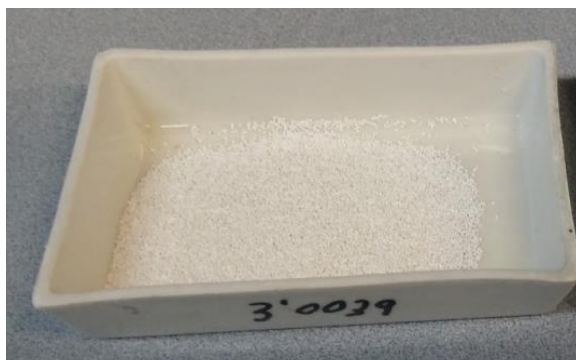
#### 3.3.1 Zeolita komertziala

*Zeolyst International* konpainiak hornitutako ZSM-5 zeolita erabili da, zehazki CBV 5524G produktua, zeolita izanik, pirolisi-lurrunen krakeorako aproposa izan daitekeela jakina baita. Gainazal eta azidotasun ezaugarriak egonkortze aldera, katalizatzailea 550 °C-an 3 orduz kiskaltzen eduki da laborategiko mufla batean. Izan ere, ZSM-5-aren azidotasuna zehaztuko duen konposatua era erreduzitan aurkitzen da kiskaldu aurreko katalizatzailean ( $\text{NH}_4^+$ ) eta hura oxidatzerakoan,  $\text{NH}_3$ -a lurrundu eta  $\text{H}^+$  geratzen da,  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ,  $\text{HZSM-5}$  bihurtuz. 17. Taulan ZSM-5-aren propietateak ageri dira.

17. Taula. ZSM-5 (CBV 5524G) komertzialaren propietateak.

Zeolita	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratioa)	Gainazal azalera ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Batezbesteko partikula-tamaina ( $\mu\text{m}$ )	1000 °C-an galdutako pisua (LOI, masaren %)
ZSM-5 (CBV 5524G)	57.3	449	4,4	7,9

Honez gain,  $\text{HZSM-5}$ -a saiakuntzan erabili aurretik, prozesuko lan-tenperaturan lau orduz eduki da katalizatzailea muflan, prozesuan zehar aldaketa morfologikorik ez jasateko. Erreaktorean sartu aurretik daukan itxura ikusi daiteke 36. Irudian.



36. Irudia. HZSM-5-aren itxura errektorean sartu aurretik.

### 3.3.2 Nikeldun katalizatzaile komertzialak

*Katalco Johnson Matthey* konpainiaren bitartez eskuratutako bi katalizatzaile erabili dira ikerkuntza honetan: 57-4Q eta CRG-LH. 57-4Q katalizatzailea, gas naturalaren lurrun-erreformaturako erabiltzen da industria mailan. CRG-LH-a aldiz, *pre-reforming*-ean erabiltzen da hidrogeno eta amoniako ekoizpen-prozesuetan lurrun-erreformatuaren aurretik [103]. Katalizatzaile biek  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  daukate euskarri gisa, baita erreformaturako nahitaezkoa den nikela ere. 18. Taulan ikusi daitezke 57-4Q eta CRG-LH katalizatzaile komertzialen ezaugarriak.

18. Taula. *Katalco Johnson Matthey* konpainiaren 57-4Q eta CRG-LH katalizatzaile komertzialen ezaugarriak.

Katalizatzailea	NiO (masaren %)	SiO <sub>2</sub> (masaren %)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (masaren %)
57-4Q	16	0,15	-
CRG-LH	50	4	1,5

### 3.3.3 Nikela gehitutako zeolita komertziala

*Zeolyst International* konpainiak hornitutako ZSM-5 zeolitari ( $\text{H}^+$  eran) Ni gehitu zaio pirolisi-lurrunen krakeoa ez ezik, erreformatua ere sustatzeko.

Ni-metalaren gehipena lortzeko hurrengo pausuak jarraitu dira. Hasteko, katalizatzailearen euskarria den HZSM-5 hautsarekin nahaste urtsua prestatu da, 10 mL ur distilatu zeolita gramoko, hain zuzen ere. Nahaste hau nikelaren aitzindari den  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (% 99,99; *Sigma Aldrich*) gatza disolbatzeko erabili da. Aldez aurretik, disolbatu beharreko gatz-masa kalkulatu da, azkenean nikelaren balio nominala % 13 Ni (masaren %) izan dadin. Ondoren, disoluzio guztia *Heidolph Laborota 4000* lurrungailu birakarian 45 °C-an eta hutsean mantendu da lehortu arte; ondoren, labean utzi da 110 °C-an gau osoz. Azkenik, katalizatzailea 800 °C-an kiskali da bi orduz mufla-labean. Era honetan hauts itxurako nikeldun zeolita komertziala lortu da.

### 3.3.4 Laborategian ekoiztutako 1Pd10Co30Ni/Olibinoa

Olibino minerala euskarri duen katalizatzailea prestatu da. Olibino minerala *Ilarduya y Cía* konpainiak hornitutako magnesio eta burdina duen nesosilikatoa da, hain zuzen ere, % 48 MgO, % 41 SiO<sub>2</sub> eta % 8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-z (masaren %) osaturik dagoena. Katalizatzailea lortzeko inpregnazio hezea deritzon metodoa erabili da. Inpregnazio prozesua hasi aurretik, euskarria 700 °C-ra kiskaldu da 4 orduz mufla-labeen, saiakuntzan zehar aldaketa morfologikoak ekiditeko.

Prestatu den katalizatzailearen konposizioa hurrengoa da: % 30 Ni, % 10 Co eta 1 % Pd (masaren %). Erabilitako aitzindari metalikoak Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (% 99,99; *Sigma-Aldrich*), Co(Cl)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (% 98; *Sigma-Aldrich*) eta Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (% 40 Pd, *Sigma-Aldrich*) izan dira. Aipatutako katalizatzaile-konposizioa lortze aldera, euskarri eta aitzindari metalikoen kantitate egokiak nahastu dira, 10 mL ur distilatutan euskarri gramoko. Gau osoan nahasten utzi ostean, lurrungailu birakarian 45 °C-an eta hutsean mantenduz, ura kendu zaio. Ondoren, labean sartu da 110 °C-an gau osoz, guztiz lehortuta dagoela ziurtatzeko. Amaitzeko, katalizatzailea aire atmosferikoaren eraginpean 4 orduz kiskaltzen eduki da 700 °C-an, 3 °C min<sup>-1</sup> beroketa-abiadura erabiliz.

### 3.3.5 Katalizatzailearen kokapena

Pirolisi-saiakuntzetan erabilitako katalizatzailea pirolisi-lurrunarekin egon da soilik kontaktuan. Hartara, katalizatzaileak pirolisi-likido eta gasetan izan du eragina eta ez solidoaren pirolisian. Honetarako, katalizatzailea pirolisi-erreaktorea ez den eta honekin seriean dagoen hodi-erreaktorean kokatu da. Ikerkuntza-lanean zehar bi era desberdinetara kokatu da katalizatzailea hodi-erreaktorearen baitan: monolitoetan inpregnatuta eta ohantze finko batean sakabanatuta.

#### 3.3.5.1 Monolitoen inpregnazioa

Monolitoa, % 13,8 MgO, % 30,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eta % 51,4 SiO<sub>2</sub>-z (guztiak masa-ehunekoan) osaturik dagoen euskarri katalitiko da. Monolito hauek erraz koka daitezke hodi-erreaktorearen baitan hazbete bateko diametroko (hodi-erreaktorearen barne-diametroa) eta 0,02 m-ko altuerako zilindroetan ebakiz gero jatorrizko monolitoa. 37. Irudian behatu daiteke kordierita-monolitoaren itxura behin tamaina egokituta.



**37. Irudia.** Kordierita zeramikazko monolitoaren itxura, hodi-erreaktorean sartzeko neurrira moztuta.

Ikerkuntza-taldearen baitan egindako Aitziber Adradosen tesian oinarrituz [51], 0,6 g katalizatzaile inpregnatu da monolitoan, *Incipient Wetness impregnation* (IWI) metodoa jarraituz [104]. Inpregnazioarako katalizatzaile-hautsa etanolarekin nahasten da katalizatzaile/etanol pisu erlazioa 0,2 dela bermatuz. Ostean, kordierita-monolitoa prestatutako disoluzioan murgilarazten da, jarraian 100 °C-an lehortarazteko. Prozesu hau behin eta berriz errepikatu behar da katalizatzailearen pisua nahi den hori izan arte ( $\approx 0,6$  g). Behar adina katalizatzaile gehitutakoan, katalizatzaile-dun monolitoa 2 orduz 800 °C-an eduki da kiskaltzen. Ikerkuntza-lan honetan bi katalizatzaile frogatu dira monolitoetan inpregnatuta. Alde batetik, 3.3.2 puntuan aurkeztu den 57-4Q katalizatzailea eta beste alde batetik, 3.3.3 puntuan aipatu den nikeldun zeolita komertziala (13Ni/HZSM-5).

### 3.3.5.2 Ohantze finkoa

3.3.1 puntuan aurkeztutako HZSM-5 zeolita komertziala, 3.3.2 atalean erakutsitako CRG-LH nikeldun katalizatzaile komertziala eta 3.3.4 puntuan azaldutako laborategian ekoiztutako 1Pd10Co30Ni/Olibino katalizatzaileak ohantze finkoan kokatu dira hodi-erreaktorean. Aipatutako 3 katalizatzaileen partikula-tamaina ( $d_p$ ) 0,42-0,5 mm artekoa izan da hodi-erreaktorearen barru-diametroaren eta  $d_p$ -ren arteko erlazioa 10 baino handiagoa izan dadin eta era horretan, erreaktiboen horma ondoko bide-erreen sorrera ekiditeko [105].

$0,42 < d_p < 0,50$  mm lortzeko, katalizatzailearen arabera teknika bat edo beste erabili da. HZSM-5-aren kasuan, hauts egoeratik abiatuz, *Specac* prentsa-hidraulikoaren bitartez katalizatzaile-pastillak ekoiztu dira, ostean motrailuaren laguntzaz txikitu eta 0,42 eta 0,50 zulo-tamainako baheetatik igaroarazteko. CRG-LH katalizatzaileari dagokionez, 2 mm diametroko eta 5 mm luzerako zilindro itxuran hornitzen da. Hori dela eta, motrailuan txikitu eta 0,42 eta 0,50 zulo-tamainako baheetatik pasaraziz lortu da arestian aipatutako partikula-tamaina zehatza. Behin katalizatzaile-tamaina egokia lortuta, saiakuntzan zehar jasan beharreko tenperatura ezarri zaio katalizatzaileari,

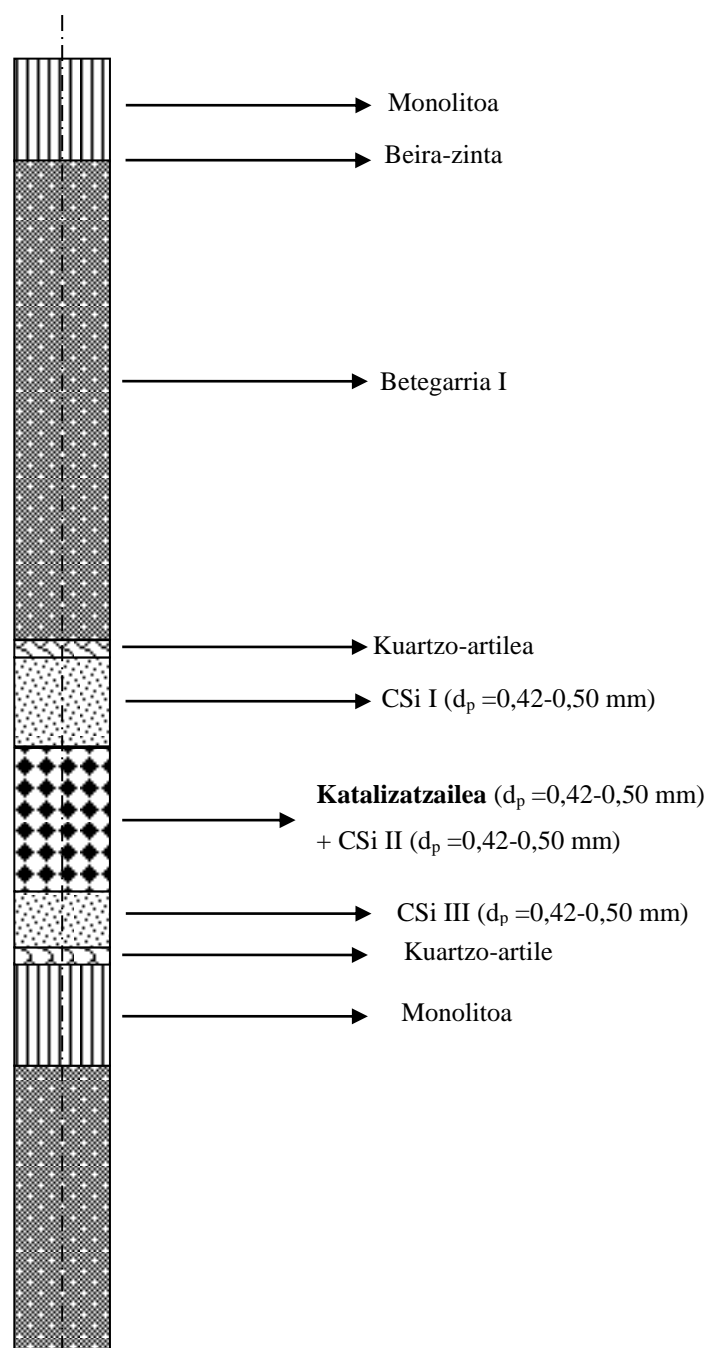


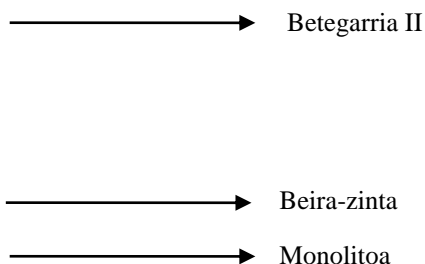
mufla-labeen, tenperaturak eragindako aldaketa morfologikorik gerta ez dadin saiakuntzan.

38. Irudian ageri da hodi-erreaktorearen baitako katalizatzailearen kokapena. Erreparatu daitekeenez, katalizatzailea partikula-tamaina berdineko CSi-arekin nahastuz kokatzen da hodi-erreaktorearen baitako bero-dispersioa hobetzeko asmoz. Ohantze finkoa prestatzeko esperimentu bakoitzean erabilitako material ezberdinen kantitatea laburbiltzeko xedez 19. Taula eraiki da. Betegarriaren izaerari dagokionez, 3.4 atalean azalduko dira zer nolako betegarriak erabili diren saiakuntzetan.

**19. Taula.** Hodi-erreaktorearen baitako material-kantitatearen zehaztapena.

Izena	Betegarría I	CSi I	Katalizatzailea	CSi II	CSi III	Betegarría II
Masa (g)	115,4	10,0	3,0	15,0	8,86	74,9





**38. Irudia.** Hodi-erreaktorearen baitako katalizatzailearen kokapena.

### 3.4 Betegarriak

Ikerketa lanean 20. Taulan aurkeztu diren hainbat betegarri erabili dira, hala nola, *Navarro SIC S.A.*-k hornitutako silizio karburoa (CSi), *Befesa Steel R&D S.L.*-ren baitako *Befesa Zinc Aser S.A.*-k bidalitako koke metalurgikoa eta *Beroa Technology Group*-k eskainitako material erregogorra (erregogorren ekoizpenean sortutako adreilu hondatuak). Ikusi daitekeenez, partikula-tamaina desberdinak erabili dira, hain zuzen ere, 0,5-1 mm arteko eta 1,5-3,2 mm arteko partikula-tamaina. Aipatutako partikula-tamainak lortzeko 0,5, 1,0, 1,5 eta 3,2 zulo-tamaina duten baheak erabili dira.

**20. Taula.** Ikerketa lanean erabili diren betegarrien partikula-tamaina.

Izena	$d_p$ (mm)
CSi	1,5-3,2
CSi	0,5-1,0
Koke metalurgikoa	1,5-3,2
Material erregogorra	1,5-3,2
Material erregogorra	0,5-1,0

Silizio karburoa eroankortasun termiko oneko material erregogorra eta oso egonkorra da ikerketa lan honetan erabiltzen diren baldintzetan. Atmosfera inertean egonkorra da 2000 °C baino tenperatura altuagoetan. Oxigeno, karbono dioxidoa eta ur lurrunaren presentzia aldiz, kimikoki eraldatzen hasten da modu nabarian 1000 °C-tik gorako tenperaturetan [106–108]. Prozesu kimikoak frogatzeko laborategi mailan izaten

diren erreaktoreetan betekin bezala erabiltzen da sarri, jariakinaren erreaktore barruko dinamika eta beroaren garraioa hobetzen baititu [109–111].

Beste alde batetik, *Beroa Technology Group*-k eskainitako alumina kantitate altuko material hondakin erregogorrek honako konposizioa du masa-ehunekoan: % 50-65  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , % 30-40  $\text{SiO}_2$ , % 1-2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eta % 0,5-1,5  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ . Jatorriz, adreilu formako itxura izan du. Hortaz, 0,5-1,0 mm eta 1,5-3,2 mm-ko partikula tamainak lortzeko txikitu eta bahetu egin behar izan da. Erregogortasun altuko materiala da hau ere (*Segeer* konoen taulan 37. zenbakia). Hori dela eta, CSi-ak egindako eragin baliokidea espero da baina kostu txikiagoaren ordainetan, material merkeagoa baita. Izan ere, kasu honetan, adreilu-hondakinak dira, hortaz, kostu ekonomiko gutxikoak edo doakoak. Gainera, emaitzetan aztertzen den eta prozesurako onuragarria izango litzatekeen eragin katalitikoa sor lezake material honen baitan dauden metal alkalino oxidoen eta burdin oxidoen presentziak.

Azkenik, *Befesa Zinc Aser S.A.*-k bidalitako materia lurrunkor gutxiko koke metalurgikoa erabili da betekin bezala. Materiala brikete forman jaso da. Ondorioz, txikitu egin behar izan da 1,5-3,2 mm tarteko partikula tamaina lortzeko. Ikatz izaerako material bat erabiltzearen arrazoia, CFRP-aren deskonposizioan sortzen diren substantziekin kontaktuan sor dezakeen eragin katalitikoa behatzea da. Izan ere, ezaguna da ikatz izaerako materialak bio-olioen tratamendurako eta mundrunen gasifikaziorako luzaroan frogatuak izan direla [112,113]. Kasu honetan hain zuzen ere, koke metalurgikoa aukeratu da materia lurrunkor gutxiko materiala delako eta ondorioz tratamenduaren tenperaturan material egonkor nahikoa delako. Ikertutako prozesuan portaera ona frogatuz gero, prezio baxuagoko biomasa hondakinetatik erdietsitako *biochar* edo *charcoal*-ez ordezkatzeari posible litzateke [114–117].

### **3.5 Karakterizazioa eta teknika analitikoak**

Hasierako laginak, pirolisi prozesuan lortutako produktuak (solidoak, gasak eta likidoak) eta saiakuntzetan erabilitako katalizatzaileak, zinez ezaugarritu dira.

#### **3.5.1 Hasierako laginen ezaugarritzea**

Hasierako laginaren ezaugarritzea errazteko asmoz, 2 x 2 mm tamainako zatitxoak moztu dira guraizeen laguntzaz.

##### **3.5.1.1 Analisi elementala (C, H, N, S, Cl)**

Analisi elementala, lagin baten karbono (C), hidrogeno (H), nitrogeno (N) eta sulfre (S) kantitatea neurtzeko erabiltzen den teknika da. Kasu honetan, C, H, N eta S elementuen masa-ehunekoak, ikatza eta karbono kantitate altua daukaten laginentzat egokia den ASTM D5373 jarraituz kalkulatu dira LECO TruSpec CHN eta S analizatzaile automatikoak erabiliz.

CHN analisiari dagokionez, hura 950 °C-an eta oxigeno puruaren eraginpean gauzatzen da, bat-bateko oxidazio osoa jasanez. Sortutako konposatu nagusiak (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O eta NO<sub>x</sub>) gas eramaile baten laguntzaz (oxigenoa, CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub>O-arentzat, eta helioa, NO<sub>x</sub>-arentzat) garraiatuak eta bide batez selektiboki banatuak dira berariazko zutabeetan. CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub>O oxigeno puruaren balioa erreferentzia bezala erabiltzen duten berariazko detektagailu infragorriekin neurtzen dira. NO<sub>x</sub>-ak oster, erreduzituak izaten dira N<sub>2</sub>-an bilakatzen direlarik eta eroankortasun termikoa neurtzen duen detektagailu batetik igarotzen dira. Azken detektagailu honek helioaren eroankortasun termikoaren balioa hartzen du erreferentzia-baliotzat. Ohiko analisi batean, 0,08 g lagin sartzen da latorrizko kapsula batean eta analizatzailean kokatzen da, ondoren errauste-labera sartu dadin. Errekuntzaren profila geldoa izan da, laginaren errekuntza osoa ziurtatzeko asmoz.

Laginen S kantitatea neurtzeko LECO TruSpec S analizatzailea erabili da, erregaien oinarritzko analisia egiteko erabiltzen diren ASTM D1552 eta D4239 arau estandarretan oinarrituz. Kasu honetan, laginak zeramikazko arragoetan jarri dira, ostean 1350 °C-an dagoen labean oxigeno puruarekin erretzeko. Sulfre kantitatea, errekuntzan sortutako SO<sub>2</sub> kantitatearen neurketaren bitartez zehazten da. Neurketa hori, infragorri bidezko detektagailu baten bitartez egiten da. Analisisian erabilitako lagin kantitatea 0,1 g da.

CHNS-az gain, kloroa ere neurtu da hasierako laginetan. Laginen kloro-portzentajea kalkulatzeko, Ameriketako Estatu Batuetako Ingurumenaren Babeserako Agentziak (USEPA) diseinatutako hondakin solidoentzako, erabilitako olioentzako, erregaientzako eta antzeko materialentzako egokia den 5050 metodoa erabili da. Metodoa hurrengoan datza: lagina kalorimetro baten barrenean oxidatzen da oxigeno puruarekin (metodoaren 3.5.2.3 puntuan azaltzen da zehatz-mehatz) eta oxidazioan sortutako gasak kalorimetro barruan aldez aurretik jarritako disoluzio basiko batean disolbaratzen dira. Disolbatutako gasetako bat hidrogeno kloruroa (HCl) da, disolbatu ostean azido klorhidriko bihurtzen dena, baina azido sendo bat izanik, protoi (H<sup>+</sup>) eta klorurotan (Cl<sup>-</sup>) guztiz disoziatzen da. Lortutako disoluzio hau DIONEX ICS-3000 kromatografo ionikoan analizatu da, disoluzioan dagoen kloruroen kontzentrazioa ezagutzeko. Behin hura jakinda eta ponpa kalorimetrikoan sartutako laginaren masa ezagututa, laginaren kloro-portzentajea zehaztu da.

Hasierako laginaren kloro zehaztapenerako erabilitako masa 0,5 g izan da. Erabilitako disoluzio basikoaren molaritatea 0,25 M NaOH izan da, *J.T. Baker Company*-ren % 50 (masaren %) NaOH likidoa erabiliz prestatu dena. Kromatografo ionikoan erabilitako likido-eramailea ere *J.T. Baker*-en NaOH disoluzioarekin prestatu da. Kloroaren analisisan, DIONEX ICS-3000 kromatografo ionikoak erabilitako metodoaren parametroak 21. Taulan ikusi daitezke.

**21. Taula.** DIONEX ICS-3000 kromatografo ionikoan erabilitako parametroak.

Zutabea	Dionex IonPac AS19
Zutabe-zaindaria	Dionex IonPac AG19
Likido-Eramailea	NaOH (17,5 mM)
Emaria	1,0 mL min <sup>-1</sup>
Labe-tenperatura	30 °C
Gelaxka-tenperatura	35 °C
Injekzio-bolumena	25 µL
Supresorea	Dionex ASRS-ULTRA II 4-mm
Supresore-intentsitatea	44 mA
Data-biltze tasa	5 Hz s <sup>-1</sup>

Disoluzio basikoan lortutako kloruroa kuantifikatzeko, kromatografo ionikoa % 99,5 baino purutasun handiagoa duen sodio kloruro gatz batekin kalibratu da. Gainera, metodoaren eraginkortasuna (deskribatutako etapa analitiko guztiak gauzatu ostean, berreskuratutako kloro-portzentajea) zinez aztertu eta kuantifikatu da kloro kantitate

ezaguna duen olio-lagin estandar bati metodoa aplikatuz. %  $0,98 \pm 0,05$  (masa-ehunekoa) kloro-kantitatea duen IKA AOD 1.11 olio estandarra erabili da, alegia.

### 3.5.1.2 Analisi termograbitrikoa

Analisi termograbitriko dinamikoa eta bat-bateko analisisia egin zaie konposite-laginei.

#### 3.5.1.2.1 Analisi termograbitriko dinamikoa

Hasierako laginaren portaera termikoa ezagutzeko asmoz egin da analisis termograbitriko dinamikoa. Horretarako, Mettler Toledo TGA/SDTA851 termo-balantza (Columbus, OH, USA) erabili da. Termo-balantza labe baten barruan balantza daukan gailuari deritzo eta beraren funtzionamendua hurrengoan datza: lagina zeramikazko arrago batean sartzen da labera. Elikatutako gasaren arabera atmosfera desberdinak sor daitezke, atmosfera erreduzitzailea, oxidatzailea edo errektiboa, kasuan kasu. Era berean, beroketa-abiadura desberdinak programatu daitezke lortu nahi den temperatura erdiesteko. Analisis guztiaren zehar laginaren masaren erregistro jarraia egiten da eta neurketaren emaitza, temperatura, denbora eta atmosferaren funtzioan dagoen masa-aldaketa da. Analisis termograbitriko dinamikoa egin den termo-balantzan 10 mg-ko lagina sartu da eta 22. Taulan ageri diren baldintzak ezarri dira.

22. Taula. Analisis termograbitriko dinamikoaren lan-baldintzak.

Beroketa-abiadura [°C min <sup>-1</sup> ]	Temperatura [°C]	Atmosfera	Gas-emaria [mL min <sup>-1</sup> ]
10	1000	N <sub>2</sub>	50

Deskonposaketa-abiadura maximoko temperatura masa-galeraren lehen deribatuaren (DTG) bitartez zehaztu da.

#### 3.5.1.2.2 Bat-bateko analisisia

2 g arteko masa neurtzeko gai den LECO TGA-500 termo-balantza ibili da bat-bateko analisisia egiteko. Bat-bateko analisisaren bitartez, laginaren hezetasuna, materia lurrunkorra, errautsak eta karbono finkoa lortu daitezke. Parametro hauek, LECO TGA-500 termobalantza erabiliz kalkulatu dira ASTM D3173-87, ASTM D3175-89 eta ASTM D3174-97 metodo estandarretan oinarrituz, hurrenez hurren.

Hezetasuna, materia lurrunkorra eta errautsak era sekuentzialean eta automatikoan zehazten dira 23. Taulan aipatzen diren baldintzen eraginez sortutako masa galeraren menpe. Karbono finkoa aldiz, diferentziaz kalkulaten da, hau da, 100-

ri alde z aurretik zehaztutako hezetasun, materia lurrunkor eta errauts portzentajeak kenduz. LECO TGA-500 analizatzaileak masa-ehuneko moduan ematen ditu emaitzak.

**23. Taula.** Hezetasuna, materia lurrunkorra eta errautsak zehazteko bat-bateko analisiaren parametroak.

ASTM Metodo Estandarra	Parametroa	T (°C)	Denbora (min)	Atmosfera
D3173-87	Hezetasuna	106	Pisu konstantera arte	N <sub>2</sub>
D3175-89	Materia lurrunkorra	950	7	N <sub>2</sub>
D3174-97	Errautsak	750	Pisu konstantera arte	O <sub>2</sub>

### 3.5.1.3 Goi Bero Ahalmena (GBA)

Hasierako laginaren GBA, ASTM D3286 metodo estandarra erabiltzen duen LECO AC-500 kalorimetro automatikoa erabiliz zehaztu da. Analisi hau hurrengoan datza: 0,5 g lagin metalezko arrago batean sartzen da eta hura ponpa kalorimetrikoan (presio altua jasan dezakeen ontzi metalikoa) kokatzen da. Ostean, oxigeno purua elikatzen da ponpara. Laginaren errekuntzan kanporatzen den beroak, ponpa kalorimetrikoa inguratzen duen uraren tenperatura igotzen du eta tenperatura aldaketa hori, laginaren bero ahalmenarekiko proportzionala da. Kalorimetroak kalkulu matematikoa egiten du eta GBA-aren balio ematen du zuzenean.

### 3.5.1.4 Karbono-zuntz kantitatearen zehaztapena

Karbono-zuntz kantitatea masa-ehunekoan ezagutzeko, ASTM D3171-76 metodo estandarra: *Standard Test Methods for Fiber Content of resin-matrix composites by digestion* erabili da, erretxina-matrizedun karbono-zuntzdun konpositeen digestioa eginez lortzen dena.

Analisirako 0,3 g lagin berotu da % 98-ko purutasuna duen 0,25 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-an, disoluzioa beltz jarri arte. Ondoren, % 50-ko purutasuna daukan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disoluzioa gehitu da tantaka-tantaka bureta baten laguntzaz disoluzioa garden bilakatu arte. Ostean, iragazketa baten bitartez karbono-zuntza disoluziotik bereizi da. Hasierako eta amaierako laginaren arteko masa diferentzia, hasierako laginaren erretxina kantitateari dagokio. Erretxinaren masa eta hasierako laginaren masa kontuan hartuta, hasierako karbono-zuntz kantitatea zehaztu da. Karbono-zuntza eta erretxinaren dentsitateak jakinda, laginaren osagai hauek bolumen-ehunekoan ere zenbatetsi daitezke.

### 3.5.1.5 Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa

Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa, ingeleseko sigletatik SEM (*Scanning Electron Microscopy*) bezala ezagutua, erabili da karbono-zuntzen

ezaugarritze morfologikoa egiteko. Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerketa Zerbitzu Orokorretako (SGIker) instalazioetan egin dira analisiak. Karakterizazioan zehar 20 kV-eko azelerazio-voltaia ezarri zaie laginei eta elektroien sekundarioen detektagailua erabili da batik bat.

100, 250, 1000 eta 2500 handipenetara aztertu dira laginak eta era honetan karbono-zuntzen luzetarako irudiak lortu dira, erretxina guztiz kendu denentz ikusteko eta hortaz, hasierako laginaren karbono-zuntz kantitatearen kalkularen fidagarritasuna handitzeko. Karbono-zuntza garbi dagoela ziurtatu ostean, karbono-zuntzen diametroa ere zenbatetsi da analisi honetan.

### **3.5.2 Pirolisi solidoen ezaugarritzea**

Saiakuntza bakoitzean lortutako solidoaren ezaugarritzea egin da jarraian azalduko diren ezaugarritze-teknikak baliatuz.

#### **3.5.2.1 Analisi elementala (C, H, N, S)**

Pirolisi-solidoen oinarriko analisia 3.5.1.1 puntuan azaldu den metodoa, analizatzaile eta prozedurarekin egin da. Desberdintasun bakarra erabilitako laginaren masa izan da. C, H eta N neurtzeko 0,06 g erabili dira analisi bakoitzean, hain zuzen ere. Sufre kantitatea zehazteko aldiz, 0,1 g erabili dira.

#### **3.5.2.2 Analisi termogravimetricoa**

Pirolisi-solidoen ere analisi termogravimetricoa den bat-bateko analisia egin zaie, laginek pirolisi ostean daukaten hezetasuna, materia lurrunkorra, errautsak eta karbono finkoa kalkulatzeko. Horretarako, 3.5.1.2.1 puntuan aipatutako gailua, hau da, LECO TGA-500 termobalantza, erabili da eta puntu horretan azalduko prozedura eta metodoa jarraitu dira. Kasu honetan ere, analisi bakoitzean 0,5 g erabili dira.

#### **3.5.2.3 Goi Bero Ahalmena (GBA)**

Solido pirolisatuari GBA analisia egin zaie 3.5.1.3 puntuan azalduko pausuak jarraituz. Kasu honetan ere 0,5 g solido-pirolisatu erabili da analisi bakoitzean.

### **3.5.3 Pirolisi-gasen ezaugarritzea**

Pirolisi prozesuan lortutako gasen ezaugarritzea, gasen konposizioa eta goi bero ahalmena zehaztean datza. Gasen konposizioa ezagutzeari dagokionez gasen kromatografia erabili da eta GBA-ri dagokionez, hura teorikoki kalkulatu da.



### 3.5.3.1 Gasen konposizio ezagupen prozesua

SID (Sugar Ionizazio Detektagailua), ingelesez FID izeneko, eta ETD (Eroankortasun Termiko Detektagailua), ingelesez TCD izeneko, detektagailudun gas kromatografoa (GK) erabili da gasen konposatuaren zehaztapenerako, AGILENT 7890A, hain zuzen ere.

SID detektagailuak hidrogeno eta aire bidez sortutako sugarrarekin, pirolisi gasean dauden konposatuak erretzen ditu. Hori dela eta, konposatu erregaiarentzako egokia dela esaten da, orokorrean, hidrokarburoak. ETD detektagailua aldiz, konposatuaren eroankortasun termikoa neurtzeaz arduratzen da. Hori dela eta, ETD detektagailua karbono dioxidoa (CO<sub>2</sub>), hidrogenoa (H<sub>2</sub>), oxigenoa (O<sub>2</sub>), nitrogenoa (N<sub>2</sub>), karbono monoxidoa (CO), etab., detektatzeko erabilgarria da. Bi detektagailu hauek, analisisian zehar gas eramailea analizatzen dute momentu oro, seinale konstante bat irudikatuz kromatograman. Pirolisi gaseko konposatua detektatzen duten bakoitzean, seinalea aldatu egiten da eta horren ondorioz, kromatograman altuera desberdineko eta erretentzio-denbora desberdineko tontorrak agertzen dira, pirolisi gaseko konposatuak detektatuz.

Pirolisi gasean lortzen diren konposatuaren bereizketarako, erabilitako kromatografoak bi zutabe desberdin ditu; lehenengo zutabea, HP-MOLESIEVE, bahe-molekular zutabea da. Bigarrena, HP-PLOT Q izeneko zutabea da. Bahe-molekularra, zutabe arruntak bereizgaitz dauzkan konposatuak bereizteaz arduratzen da. Konposatu hauek hurrengoak dira: H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> eta O<sub>2</sub>, gas iraunkorrak izenekoak, alegia. 24. Taulan aztertu daitezke pirolisi gasen ezaugarritzean erabilitako gas kromatografoaren ezaugarriak eta kromatografoan erabilitako metodoaren baldintzak. Pirolisi-gaseko konposatuak identifikatzeaz gain kuantifikatzeko, Air Liquid konpainiak irmoz ekoiztutako hainbat gas-nahaste estandar erabili dira. 25. Taulan, 26. Taulan, 27. Taulan,

28. Taulan eta

29. Taulan ikusi daitezke erabilitako gas-nahaste hauen ezaugarriak.

**24. Taula.** GK-ETD/SID analisisian erabilitako metodoaren ezaugarriak.

Parametroak	Balioak
Zutabeak	HP-MOLESIEVE HP-PLOT Q

*Prozedura esperimentalak*

Gas-eramailea	He
Gas-eramailearen emaria	5 mL min <sup>-1</sup>
Hasierako Tenperatura/denbora	40 °C/ 9,5 min
Labearen programa	20 °C min <sup>-1</sup> 100 °C arte eta 2,5 min mantendu
	10 °C min <sup>-1</sup> 180 °C arte eta 0 min mantendu
	20 °C min <sup>-1</sup> 200 °C arte eta 4 min mantendu
Analisi-denbora	28 min
Injektore-tenperatura	150 °C
ETD detektagailu-tenperatura	250 °C
SID detektagailu-tenperatura	300 °C

**25. Taula.** Gas-nahaste estandarraren H<sub>2</sub> eta N<sub>2</sub> kontzentrazioak.

Konposatua	Kontzentrazioa (bol. %)
H <sub>2</sub>	10
N <sub>2</sub>	10
Ar	Gainontzekoa

**26. Taula.** Gas-nahaste estandarraren CO eta CO<sub>2</sub> kontzentrazioak.

Konposatua	Kontzentrazioa (bol. %)
CO	15
CO <sub>2</sub>	7
N <sub>2</sub>	Gainontzekoa

**27. Taula.** Alkanoen gas-nahaste estandarraren kontzentrazioak.

Konposatua	Kontzentrazioa (bol. %)
CH <sub>4</sub>	3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1000 ppm
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1000 ppm
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1000 ppm
N <sub>2</sub>	Gainontzekoa

**28. Taula.** Alkenoen gas-nahaste estandarraren kontzentrazioak.

Konposatua	Kontzentrazioa (bol. %)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	1
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1
N <sub>2</sub>	Gainontzekoa

**29. Taula.** H<sub>2</sub> eta CO<sub>2</sub> gas-nahastearen kontzentrazioak.

Konposatua	Kontzentrazioa (bol. %)
------------	-------------------------

H <sub>2</sub>	41,07
CO <sub>2</sub>	58,93

### 3.5.3.2 Gasen Goi Bero Ahalmenaren kalkulua (GBA)

Kromatografiaren bitartez zehaztutako gas konposizioan eta konposatu bakoitzak baldintza estandarretan (25 °C eta 1 bar) daukan GBAn oinarrituz kalkulatu da pirolisian lortutako gasaren GBA. Aipatutako konposatu bakoitzaren GBA 30. Taulan ikusi daiteke.

**30. Taula.** Pirolisi gasean agertutako konposatu bakoitzaren GBA baldintza estandarretan (MJ m<sup>-3</sup>) [118].

<b>Konposatua</b>	<b>GBA</b>
H <sub>2</sub>	11,69
CO	11,58
CH <sub>4</sub>	36,54
Etanoa	63,84
Propanoa	90,85
n-Butanoa	117,80
n-Pentanoa	144,71
n-Hexanoa	171,67
Ethenoa	57,74
Propenoa	84,24
1-Butenoa	111,26
1-Pentenoa	138,15
1-Hexenoa	161,01

### 3.5.4 Pirolisi-likidoen ezaugarritzea

Pirolisi-likidoetan bi fase bereizten dira maiz (fase organikoa eta fase urtsua). Bai fase organikoa, baita fase urtsua ere, bi ezaugarritze-teknika baliatuz aztertu dira: gas kromatografia masa espektrometro detektagailuduna (GK/ME) eta analisi elementala CHNS. Tesi honetan biltzen den lanean, lortutako likidoen kantitatea oso txikia izan da kasu anitzetan. Hori dela eta, bi teknikak erabiltzeko haina likido egon ezean, GK/ME teknikak izan du lehentasuna. Honez gain, kasu batzuetan fase bakarra lortu da, fase hau urtsua izanik. Bi fase erdietsi diren kasuetan, laginaren zentrifugazioaren bitartez bereizi dira bi faseak. Jarraian pausoz pauso azalduko dira aipatutako bi teknikak eta erabilitako zentrifugazio-baldintzak.

### 3.5.4.1 Zentrifugazioa

Pirolisian lortutako likidoak zentrifugatu bereiztu dira fase organikoa eta fase urtsua. *Alresa* konpainiako zentrifugatzailea erabili da. Likidoa zentrifugazio-hodietan sartu da eta 15 minutuz eduki da 2500 r.p.m-etan biraka. Ostean, Pasteur pipeten laguntzaz bi faseak berreskuratu dira.

### 3.5.4.2 Gas kromatografo-masa espektrometro (GK/ME) analisia

Bi faseak bereizita, fase bakoitzean agertutako konposatuak ezagutzeko asmoz, GK/ME analisia egin da. Bere izenean aurreikusi daitekeen bezala, gas kromatografoz (AGILENT 6890) eta masa-espektrometro detektagailuz (AGILENT 5973) hornitutako analizatzailea da.

Likidoak gailuan sartzeko, % 99,9-ko purutasuna duen tetrahidrofuranoa (THF) erabili da likidoen disolbatzaile gisa. Aukeratutako disolbatzaile hau, pirolisi-prozesuan sortutako likido-konposatuak guztiz disolbatzeko gai da eta era berean, sortutako konposatuekiko erretentzio-denbora desberdina duenez, ez ditu pirolisi-likidoko konposatuak ezkututzen. Erretentzio-denbora desberdina dela jakinik, konposatuen zehaztapen eta kuantifikazio kalitatea hobetzeko asmoz, detektagailua itzali egiten da THF-a detektagailutik igarotzen den denbora tartean. Lagin-disolbatzaile ratioa 1/100 eta 1/10 (masan) izan da fase organikoaren eta fase urtsuaren kasuan, hurrenez hurren.

Bi metodo erabili dira likido-laginak aztertzeko. Alde batetik, *Aquo-thf*, fase urtsuarentzat eta beste alde batetik, *Org-thf* fase organikoarentzat. *Aquo-thf* metodoa diseinatua izan da pisu molekular baxuko konposatuak antzemateko, hala nola, ura. *Org-thf* aldiz, egokiagoa da pisu molekular altuko konposatuak zehazteko. GK/ME analizatzailean ezarritako analisi-baldintzak 31. Taulan aztertu daitezke. Era berean, *Aquo-thf* eta *Org-thf* metodoen baldintzak

32. Taulan eta

33. Taulan aztertu daitezke, hurrenez hurren.

**31. Taula.** GK/ME analizatzailearen lan-baldintzak.

Parametroak	Balioak
Zutabeak	Agilent 123-3262
Gas-eramailea	He
Gas-eramailearen emaria	2,3 mL min <sup>-1</sup>
Injekzio-tenperatura	250 °C
Injekzio bolumena	0,5 µL (Split 75:1)

Detektagailu-tenperatura (Source/Quad)	230 °C/ 150 °C
Eskuratze modua	Scan

**32. Taula.** GK/ME analisisiko *Aquo-thf* metodoaren parametroak.

Parametroak	Balioak
Hasierako tenperatura / denbora	40 °C / 5 min
Labe-programa	8 °C min <sup>-1</sup> 150 °C arte eta 5 minutu mantendu 8 °C min <sup>-1</sup> 240 °C arte eta 4 minutu mantendu
Amaierako tenperatura / denbora	240 °C / 5 min
Analisi-denbora	39 min
Eskaneatze parametroak:	
Hasiera-denbora / masa altuena-masa baxuena	0 min / 10 - 80 a.m.u 10 min / 30 - 200 a.m.u

**33. Taula.** GK/ME analisisiko *Org-thf* metodoaren parametroak.

Parametroak	Balioak
Hasierako tenperatura / denbora	40 °C / 5 min
Labe-programa	8 °C min <sup>-1</sup> 150 °C arte eta 5 minutu mantendu 8 °C min <sup>-1</sup> 240 °C arte eta 10 minutu mantendu
Amaierako tenperatura/denbora	240 °C/ 10 min
Analisi-denbora	45 min
Eskaneatze parametroak:	
Hasiera-denbora/masa altuena-masa baxuena	0 min / 10 - 120 a.m.u 10 min / 50 - 350 a.m.u

### 3.5.4.3 Analisi elementala (C, H, N, S)

Pirolisi-saiakuntzetan lortutako likidoen analisi elementala 3.5.1.1. puntuan azaldutako ekipamenduarekin egin da. Erabilitako metodoari dagokionez, likidoen kasuan, errekuntzaren profil ertaina erabili da. Analisi hauetan erabilitako lagin kantitatea 0,05 g, likido urtsuen kasuan, eta 0,07 g, likido organikoen kasuan, izan da. Prozedurari dagokionez, lagina likidoa izanik, metalezko arragoa zuzenean ezarri beharrean, LECO-k hornitutako COM-AID izeneko hauts formako solido adsorbatzaile bat erabili da euskarri gisa, likidoa bertan adsorbatu dadin. Adsorbatzaile honek ez dauka inolako eraginik analisi elementalean lortutako emaitzetan.

### 3.5.5 Katalizatzaileen ezaugarritzea

#### 3.5.5.1 Analisi kimikoa

Analisi kimikoaren bitartez katalizatzailearen baitako Ni, Co eta Pd kantitateak zehaztu dira. Horretarako, plasma bidezko espektroskopia analisia (ingeleseko sigletatik

ICP-AES moduan ezagutua) erabili da, Perkin-Elmer Optima 2000 tresna erabiliz. Aldez aurretik, 50 mg katalizatzaile HF:HNO<sub>3</sub>:HCl=3:3:2 nahastean disolbatu da Milestone ETHOS 1 digestorearen laguntzaz. Digestioak 190 °C-an egin dira. Erabilitako azidoen purutasuna eta marka komertziala hurrengoak izan da: HF % 48, EMSURER, HNO<sub>3</sub> % 65, Panreac; HCl % 37, Panreac.

#### **3.5.5.2 N<sub>2</sub> bidezko adsortzio fisikoa**

N<sub>2</sub> bidezko fisisortzioaren (ingelesez, *N<sub>2</sub> physisorption*) bidez katalizatzailearen gainazal-propietateak ezagutu daitezke, hala nola, BET gainazal-azalera, poro-bolumena eta poroen batezbesteko diametroa. Horretarako, *Autosorb IC-TCD* tresna automatikoa erabili da.

N<sub>2</sub> adsortzio/desortzioarekin hasi aurretik laginak desgasifikatu egin dira 150 °C-an 12 orduz. Gainazal azalera espezifiko Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodoa erabiliz kalkulatu da. Poroen bolumen totala eta poroen batezbesteko diametroa Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodoa jarraituz zenbatetsi dira, mikroporoen bolumena Dubinin-Radushkevich (DR) metodoaren arabera kalkulatu den bitartean.

#### **3.5.5.3 CO bidezko adsortzio kimikoa**

Gainazal aktiboa eta metalen sakabanaketa CO bidezko adsortzio kimikoaren bidez (ingelesez, *CO chemisorption*) zehaztu dira Micromeritics® AutoChem II tresnan. Laginak aldez aurretik erreduzitu dira, hauek 700 °C-an Micromeritics® AutoChem II tresnan sartuz % 5 H<sub>2</sub>-Ar (bolumenaren %) nahaste baten presentzian. Ostean, CO-kimisortzio ahalmena neurtu da 35 °C-an % 5 CO-He (bolumenaren %) nahastearen presentzian.

#### **3.5.5.4 H<sub>2</sub> bidezko tenperatura programatuko erredukzioa**

Temperatura programatuko erredukzioa izeneko analisia, ingeleseko sigletatik TPR (*Temperature-Programmed Reduction*) moduan ezagutua, aldez aurretik kiskalitako katalizatzaileen baitako espezie erreduzigarrien erredukzio-tenperatura eta denbora zehazteko erabili da. Analisi honetan kontsumitutako hidrogenoa neurtzen da. Normalean katalizatzaileen metalak oxido eran daude, beraz hidrogenoa duen atmosfera batekin kontaktuan jartzerakoan erreduzitu egiten dira egoera metalikora pasatuz. Horretarako, eroankortasun termiko-detektagailu batekin hornitutako Micromeritics® AutoChem II tresna erabili da. Analisia egin aurretik, baldintza normaletan % 5 H<sub>2</sub>/Ar

(bolumenaren %) nahastedun emari jarraia elikatu da 0,1 g katalizatzailetik 5 °C min<sup>-1</sup>-ko beroketa-abiaduraz giro tenperaturatik 950 °C arte berotu den bitartean.

### 3.5.5.5 NH<sub>3</sub> bidezko desortzio termiko programatua

NH<sub>3</sub>-aren desortzio termiko programatua egin da kiskalitako katalizatzaileen azidotasuna jakiteko (ingelesez *Thermal Programmed Desorption*, TPD). Micromeritics® AutoChem II ekipoa erabili da neurketak egiteko. Hasteko, laginak % 5 H<sub>2</sub>/Ar (bolumenaren %) nahastearekin erreduzitu dira 700 °C-an. 30 minutuz He-arekin egon ostean, 100 °C arte hoztu eta NH<sub>3</sub>-ren adsortzioa gauzatu da 30 minutuz. Ondoren, fisikoki adsorbitutako NH<sub>3</sub>, He baliatuz desorbitu da 150 °C-an eta kimikoki adsorbitutakoa 150 °C-tik 900 °C-ra 10 °C min<sup>-1</sup>-ko beroketa-abiadurarekin igonez batu da. Adsorbitutako amoniakoa desorbitzeko behar den tenperaturaren arabera azidotasunaren sendotasuna ezberdindu da. Modu honetan, hiru azidotasun-mota ezberdindu dira: ahula 250 °C-tik behera, ertaina 250 °C-tik 450 °C-ra eta sendoa 450 °C-tik 900 °C-ra. Behin ekipoa ematen duen seinalea kalibratuta, NH<sub>3</sub> kontzentrazioa lortzen da Ncm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> unitateetan. Ondoren, gas idealen ekuazioa erabilita eta analisisa egiterakoan erabilitako katalizatzaile masarekin zuzenduta, desorbitutako mmol NH<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> lortzen dira. Azkenik, nahi den denbora tartean integratuz, adsorbitutako mmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> katalizatzaile lortzen dira.

### 3.5.5.6 X-izpien bidezko difrakzioa

X-izpien bidezko difrakzioaren bitartez, ingeleseko sigletatik XRD (*X Ray Diffraction*), katalizatzaileen fase kristalinoen determinazio kualitatibo eta kuantitatiboa egin da, konposatu kristalinoak identifikatuz. Erabilitako ekipoa Seifert XRD 3000P difraktometroa izan da, PWBragge-Brentano q/2q 2200 goniometro batekin, makurtutako grafito monokromatoarekin eta zirrikitu automatikoa, Cu K $\alpha$  erradiazioa erabiliz. Faseen identifikazioa Power Diffraction File (PDF-2,4) datu-basea erabiliz egin da, *International Centre for Diffraction Data* (ICCD). Fase kristalinoen batezbesteko partikula tamaina *Scherrer* ekuazioaren bidez egin da. Katalizatzaile guztiak, CRG-LH-a izan ezik, % 5 H<sub>2</sub>/Ar (bolumenean) nahastearekin erreduzitu dira 700 °C-an analisisa egin aurretik eta iso-oktanoan sartu dira gainazaleko metalen bir-oxidazioa ekiditeko.

### **3.5.6 Betegarrien ezaugarritzea**

Lurrunen tratamendurako hodi-erreaktorean erabilitako betegarrien ezaugarriak ezagutzeko helburu izanik, honako analisi-teknikak erabili dira.

N<sub>2</sub> bidezko adsortzio fisikoaren bitartez, testura propietateak (gainazal-azalera, poro-bolumena eta poroen batezbesteko diametroa) ikertu dira. Horretarako, *Autosorb IC-TCD* ekipoa erabili da. Aldez aurretik, laginak desgasifikatzen egon dira 12 orduz 300 °C-an. Gainazal-azalera Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodoa erabiliz eta poro-banaketa Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metodoa erabiliz zenbatetsi dira.

Material erregogorraren azidotasuna programatutako tenperaturapean gauzatutako amonikoaren desortzio teknika (*NH<sub>3</sub>-TPD*) erabiliz aztertu da, *Micromeritics® AutoChem II* izeneko ekipoarekin. Honez gain, material erregogorraren kasuan bere baitan izan ditzakeen metalen eta gerta dakiekeen erredukzio posiblea aztertu da erredukzio termiko programatua (*TPR*) eginez. Beste alde batetik, betegarri honen gainazalean katalitikoki aktibo egon daitezkeen metalen presentzia aztertu da CO bidezko adsortzio kimikoa erabiliz. Azken bi kasuetan ere *Micromeritics® AutoChem II* gailua erabili da.



### 3.6 Material konposatuaren fabrikazioa

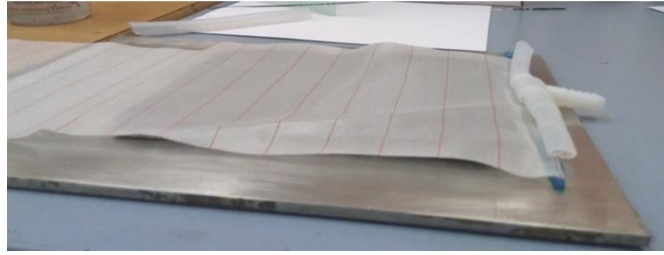
Material-konposatuak hutsarekin lagundutako erretxina-tranferentzia bidezko moldaketaren bitartez, ingeleseko sigletatik *VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding)* izenez ezagutzen den metodoaren bitartez, fabrikatu dira. Honako material hauek erabili dira. Alde batetik, 3.1.3 puntuan aurkeztutako karbono-zuntza, *LY556* aitzindaria eta *XB 3473* gogortzailea. Beste alde batetik, lixa, azetona, plaka metalikoa, *Frecote* desmoldeatzailea, *Peel Ply* izenez ezagutzen den ehun zurigarria, sare banatzailea, hiru ahodun plastikozko bi sarrera/irteera pieza, plastikozko bi hodi elikoidal, poliesterrezko oihala, hutsa egiteko poltsa, silikonazko bi hodi, masilla horia, labea, plaka-berotzailea, termoparea eta ponpa. Material hauekin eta hurrengo pausuak jarraituz lortu dira material konposatu onduak.

Hasteko, 600 x 300 mm neurtzen duen plaka metalikoa lixa eta azetona erabiliz garbitu da. Plakaren zikinkeria kendu ondoren, *Frecote* desmoldeatzailea pintzel baten laguntzaz plaka metaliko ia osoan zabaldu da, hots, plakaren lau hegaletan 1,5 cm-ko tartea ukitu gabe utzi dira. Desmoldeatzailea lehortu ostean, ehun formako 10 karbono-zuntz lamina jarri dira plaka metalikoaren gainean, bata bestearen gainean eta erretxinaren sarrerarako beharrezkoak diren 3 ahodun plastikozko sarrera-pieza eta hodi elikoidal bat kokatu dira 39. Irudian ikusi daitekeen bezala.



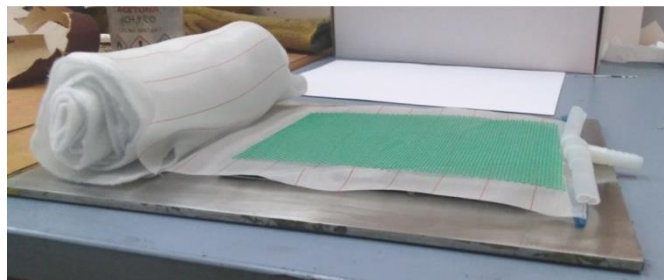
**39. Irudia.** Plaka metalikoa, karbono-zuntz ehunen, hodi elikoidal eta sarrera-piezaren itxura.

Ondoren, 40. Irudian errepara daitekeen ehun zurigarria kokatu da. Ikusi daitekeenez, desmoldeatzailea eman den gunearen besteko zabalera eduki behar du eta luzeran zabalaren neurri bikoitza.



**40. Irudia.** Ehun zurigarriaren itxura material-konposatu onduaren ekoizpen prozesuan.

41. Irudian behatu daiteke hurrengo pausua: karbono-zuntz ehunaren tamainako sare banatzaile berdea karbono-zuntz ehunen gainean kokatzen da eta ehun zurigarriaren plaka metaliko kanpoko soberakinekin poliester oihala kiribiltzen da. Sare banatzailea erronboz osaturiko sarea da. Erronboak 41. Irudiaren eskuinean ageri den norabidean egon behar dira kokatuta. Geziak erretxinaren elikadura-norabidea adierazten du, hau da, erretxinaren infusio-norabidea. Poliester oihalaren neurriei dagokionez, ehun zurigarriaren zabalera bera izan behar du eta 1,5 m arteko luzera. Oihal honen funtzioa, erretxinaren infusioan erretxina geldiaraztea da.



**41. Irudia.** Poliester oihalaren eta sare banatzailearen kokapena (ezkerrean) eta sare-erronboen erretxinaren elikadura-norabidearekiko kokapena (eskuinean).

Poliesterrezko oihalaren ostean beste hodi elikoidal bat eta hutsa egiteko baliatzen den irteerako 3 ahodun plastikozko pieza jartzen dira. Ondoren, masilla horia itsastan da pieza metalikoaren perimetro osoan, hain zuzen ere, aldez aurretik *Frecote* desmoldeatzailerik eman ez den gainazal osoan (ikusi 42. Irudia).



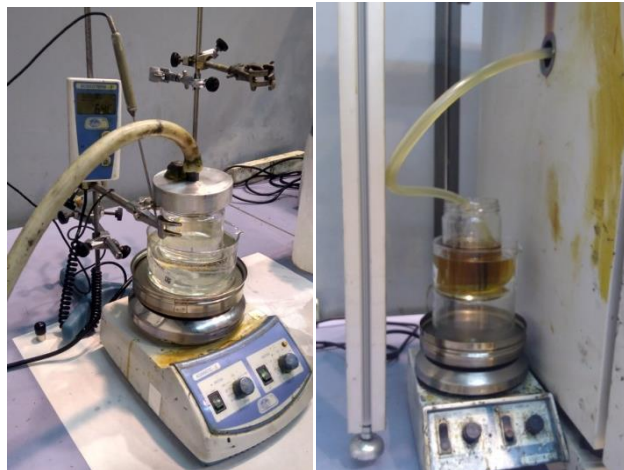
**42. Irudia.** Irteerako hodi elikoidal eta 3 ahodun plastikozko piezaren kokapena (ezkerrean) eta metalezko piezaren perimetroan masilla horiaren kokapena (eskuinean).

Masilla horia baliatuz poltsa kokatzeko momentua da jarraian. Guztiz zigilatuta egon behar dira ertz guztiak, hutsa egiteko. Zirrikituren bat egonez gero, ez da hutsa egingo. 43. Irudian ikusi daiteke muntaiaren azken itxura.



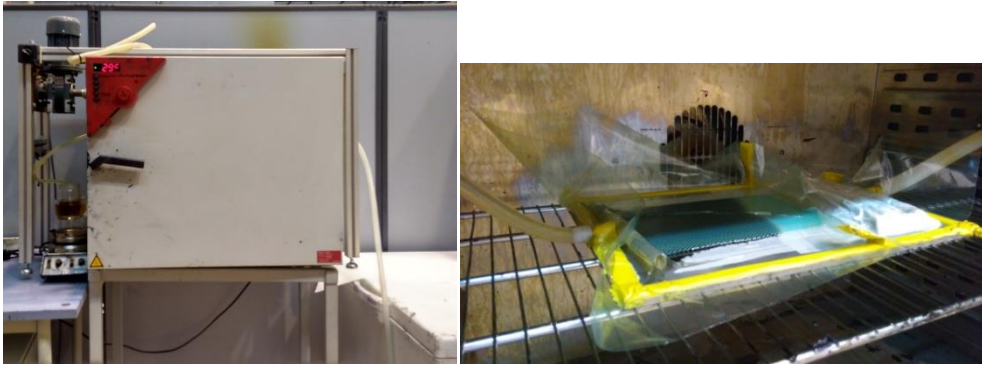
**43. Irudia.** VARTM bidez material konposatua fabrikatzeko muntaiaren azken itxura.

LY 556 epoxi erretxinari dagokionez, jakina da aire kantitate aunitz dakarrela hornitze-unean. Airea kaltegarria denez erretxinaren ontze prozesurako, plaka-berotzailea erabiltzen da 60 °C, 60 r.p.m-ko abiadura ezarriz eta ponparen laguntzaz baitako aire kantitatea atera arazteko (ikusi 44. Irudia, ezkerra). Erretxina desgasifikatu ostean, bero dagoela, XB 3473-arekin nahasten da 44. Irudiaren eskuinaldean ageri den marroi kolorea harturik nahasteak.



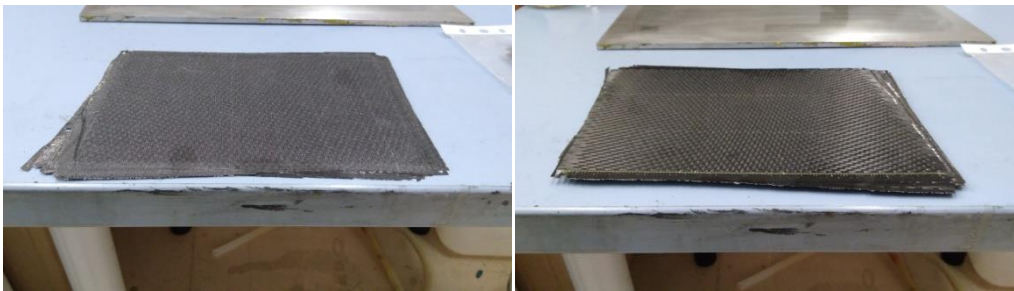
**44. Irudia.** Erretxinaren desgasifikazio prozesua (ezkerrean) eta erretxina eta gogortzailearen arteko nahastearen itxura (infusioa) egin aurretik (eskuinean).

Silikonazko hodi biak labearen alde banatatik sartuta ikusi daitezke 45. Irudian (ezkerrean). Sarrerako hodia erretxina eta gogortzaile nahastea elikatzeke baliatzen da eta irteerakoa ponparen bidez hutsa egiteko eta erretxina muntaiari sartu arazteko erabiltzen da. 45. Irudiaren eskuinaldean ikusi daiteke infusioa egiten den uneko itxura.



**45. Irudia.** Labearen kanpo itxura silikonazko sarrera eta irteera hodiak agerian (ezkerrean) eta *VARIM* prozesuaren erretxinaren infusio-unea (eskuinean).

Labe-tenperatura aldeztu aurretik  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  izan behar da eta infusioak segundo batzuk soilik irauten dituen arren, material konposatu ondua erdiesteko ontze-prozesuak 8 ordu behar ditu zehaztutako tenperatura horretan [119]. 8 ordu horrek igaro ondoren labetik 46. Irudian ikusi daitekeen itxurako material konposatu ondua ateratzen da.



**46. Irudia.** *VARIM* fabrikazio-metodoaren bidez lortutako karbono-zuntzezko material konposatu ondua.

### 3.7 Material konposatuen karakterizazioa

Material konposatu onduen kasuan hurrengo karakterizazio-teknikak erabili dira hauen ezaugarritzerako: eroankortasun elektrikoaren neurketa, trakzio-saiakuntza, makurdura-saiakuntza eta lamina arteko erresistentzia analisisa (ILSS analisisa). Lau tekniketarako, material konposatua aurreprestatu egin behar da hasierako laginaren neurriak teknika bakoitzari dagokion lagin-neurrira egokituz. Horretarako, *Struers Labotom-3* diskodun ebakitzaille metalografikoa erabili da (ikusi 47. Irudia). Erabili den diskoa *Struers 10S25*-a izan da, hain zuzen ere karbono-zuntzezko material konposatuak ebakitzeko egokia den diskoa.



47. Irudia. *Struers Labotom-3* diskodun ebakitzaillearen itxura.

Makurdura-saiakuntzarako 12 mm-ko zabalera eta 80 mm-ko luzera duten probetak prestatu dira. Trakzio-saiakuntzarako aldiz, 15 mm-ko zabalera eta 100 mm-ko luzera duten probetak erdietsi dira. ILSS analisisian erabilitako probetei dagokionez, hauen neurriak hurrengoak izan dira: zabalaren tamaina materialaren lodiera bider 4 izan da eta luzera, 6 aldiz materialaren lodiera. Amaitzeko, eroankortasun analisirako ez da probeta-neurri zehatzik behar. Hura neurketa ez-suntsitzailea izanik, makurdura-saiakuntzetarako prestatutako probetak erabili dira neurketak egiteko. Eroankortasun neurketen ostean egin dira makurdura-saiakuntzak, azken hau saiakuntza suntsitzailea baita.

### 3.7.1 Eroankortasun elektrikoa

ASTM D257-99: *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials* araua jarraitu da eroankortasun elektrikoaren neurketak egiteko. Horretarako, *Keithley 2410* neurgailua erabili da. Materialari tentsio desberdinak ezartzeaz gain, bertatik igarotako intentsitatea neurtzeaz ere arduratzen da neurgailua. 0 eta 0,05 V arteko bost tentsio desberdin ezarri zaizkio probeta bakoitzari. Era honetan, puntu bakoitzeko tentsioa eta intentsitatea jakinik I-V zuzena irudikatu daiteke.

$$V(V) = I(A) \cdot R(\Omega)$$

1. Ekuazioan adierazi den Ohm-en legeak

zehazki deskribatzen du karbono-zuntzeko material konposatuek korrante elektrikoarekiko daukaten portaera. Hori dela eta, I-V zuzena irudikatuz eta honen malda erdietsiz, materialaren erresistentzia (R) kalkulatu da.

$$V(V) = I(A) \cdot R(\Omega)$$

1. Ekuazioa

Non V materialari ezarritako tentsioa, I neurtutako intentsitatea eta R kalkulaturako erresistentzia baitira.

R jakinik eta probeta bakoitzaren luzera, lodiera eta zabalera jakinik, materialaren erresistibitatea eta eroankortasun elektrikoa kalkulatu daitezke

$$\rho(\Omega \cdot m) \cdot \text{luzera}(m) \cdot \text{lodiera}(m) \cdot \text{zabalera}(m)$$

2

$$(\Omega \cdot m)^{-1} = \frac{1}{\rho(\Omega \cdot m)}$$

3. ekuazioak erabiliz.

$$R(\Omega) = \frac{\rho(\Omega \cdot m) \cdot \text{luzera}(m)}{\text{lodiera}(m) \cdot \text{zabalera}(m)}$$

2. Ekuazioa

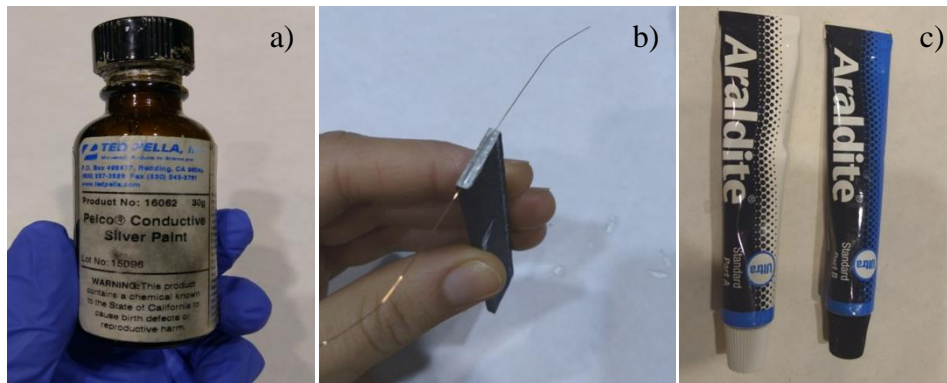
Non  $\rho$  materialaren erresistibitatea baita.

$$\sigma((\Omega \cdot m)^{-1}) = \frac{1}{\rho(\Omega \cdot m)}$$

3. Ekuazioa

Non  $\sigma$  materialaren eroankortasun elektrikoa baita.

Neurketak egiten hasi aurretik, makurdura-saiakuntzetarako prestatutako probetak egokitu egin behar dira. Hasteko, kalibrea erabiliz probeta bakoitzaren hiru dimentsioak neurtu behar dira. Ostean, azetona erabiliz probetaren ertz biak ondo garbitu behar dira. Ertzak garbi daudenean, 48. Irudiaren a) argazkian ageri den eroankortasun altuko zilarrezko margoa aplikatzen da probetaren sekzio guztitik korrante elektrikoa igaro dadin.

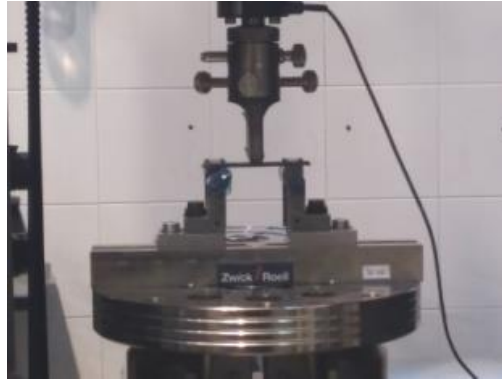


**48. Irudia.** Eroankortasun altuko zilar-margoa (a), intentsitatea transmititzeko kobrezko harizpia (b) eta *Araldite* itsasgarriak (c).

Ondoren, 48. Irudian behatu daitekeen b) argazkian kobrezko harizpi eroalea kokatu behar da ertz bietan zilar-margo pixkat ganetik jarritz. Margoa ondo lehortu ostean, 48. Irudiaren c) atalean ageri diren bi itsasgarriak proportzio berdinean nahastu eta nahastearekin ertz biak estali behar eroankortasun elektrikoaren neurketetan kobrezko harizpia apurtzeko arriskurik egon ez dadin.

### 3.7.2 Makurdura-saiakuntza

Hiru puntu baliatuz gauzatutako makurdura-saiakuntzak egin dira. 49. Irudian aztertu daitekeenez, probeta bi euskarri edo arrabolen gainean kokatzen da hirugarren pieza batek erdigunean goitik beherako indar bat egiten dion bitartean. Indar bertikal honen eraginez, indarraren aplikazio puntuaren desplazamendua eragiten da, makurdura sortuz, alegia. Saiakuntza egikaritzeko, ASTM D790: *Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials* arau estandarra jarraitu da. Horretarako, *Zwick Z-100* saiakuntzetarako makina unibertsala 5 kN-eko karga-zelularekin erabili da. Makinak hiru puntuko flexio-zubia dauka non beheko bi arrabolak nahieran mugitu baidaitezke. Erabilitako arrabolek 6 mm-ko diametroa daukate. Arrabolen arteko distantziari *Span* deitzen zaio eta probetaren lodiera baino 16 aldiz handiagoa izan behar da. Hau jakinik, saiakuntza egin aurretik probeta bakoitzaren hiru dimentsioak (luzera, lodiera eta zabalera) zehatz-mehatz neurtu dira. Saiakuntza-abiadurari dagokionez, araua jarraituz,  $1 \text{ mm min}^{-1}$  ezarri da.



49. Irudia. Hiru puntudun makurdura-saiakuntza muntaiaren itxura.

Saiakuntzaren kontrolaz arduratzen den softwareak, indarra (F) eta desplazamendu (d) balioak erregistratzen ditu. Parametro guzti hauek kontuan hartuta, tentsioa ( $\sigma$ ) eta deformazioa ( $\epsilon$ ) kalkulatu dira  $\sigma \text{ MPa} = F (N) / A (\text{mm}^2)$

$$10. \text{ Ekuazioan eta } \epsilon (-) = \frac{6.d (\text{mm}).\text{lodiera}(\text{mm})}{\text{Span}^2 (\text{mm}^2)}$$

5. Ekuazioan ikusi daitekeen bezala.

$$\sigma (\text{MPa}) = \frac{1,5.F (N). \text{Span} (\text{mm})}{\text{zabalera} (\text{mm}).\text{lodiera}^2 (\text{mm}^2)} \quad 4. \text{ Ekuazioa}$$

$$\epsilon (-) = \frac{6.d (\text{mm}).\text{lodiera}(\text{mm})}{\text{Span}^2 (\text{mm}^2)} \quad 5. \text{ Ekuazioa}$$

Honez gain,  $\sigma$  maximoak kalkulatu dira izaera desberdineko probeten saiakuntzetan erdietsitako balioak elkarren artean erkatzeko.

### 3.7.3 Lamina arteko erresistentzia

Lamina arteko erresistentzia ingeleseko sigletatik eratorritako ILSS (*Interlaminar Shear Strength*) moduan ere ezagutzen da. Lamina arteko ebakidura erresistentzia kalkulatu da saiakuntza honen bitartez. Kasu honetan, ASTM D2344: *Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates* arau estandarra jarraitu da saiakuntza-parametroak zehazteko, hala nola, probeten neurriak, beheko bi euskarrien arteko distantzia (*Span*, izenez ezagutua) eta goitik beherako indarra egiten duen gailuaren desplazamendu abiadura zehazteko. Desplazamendu-abiadura  $1 \text{ mm min}^{-1}$  izan da. Saiakuntzetan erabilitako zelula-karga  $5 \text{ mm} = \text{lodiera} \text{ mm}$ .

$$6. \text{ Ekuazioa } \text{zabalera} \text{ mm} = \text{lodiera} (\text{mm}). 2 \quad 7. \text{ Ekuazioa } \text{Span} \text{ mm} = \text{lodiera} (\text{mm}). 4$$

8. Ekuazioa erabili dira.



$$luzera (mm) = lodiera(mm).6$$

6. Ekuazioa

$$zabalera (mm) = lodiera (mm).2$$

7. Ekuazioa

$$Span (mm) = lodiera (mm).4$$

8. Ekuazioa

Arauk dioenez, habe laburren hiru puntuko makurdura-saiakuntza egin da 50. Irudian erreparatu daitekeen *Zwick Z-100* saiakuntzetarako makina unibertsalean.



**50. Irudia.** Lamina arteko ebakidura erresistentzia neurtzeko saiakuntza-muntaia.

Saiakuntzaren kontrolaz arduratzen den softwareak, indarra (F) eta desplazamendu (d) balioak erregistratzen ditu. Probeta bakoitzaren lamina arteko erresistentzia ezagutzeko, saiakuntza bakoitzaren tentsio-deformazio kurbak marraztu dira. Une bakoitzeko tentsioa kalkulatzeko

$$\sigma (MPa) = \frac{1,5.F (N)}{lodiera (mm).zabalera (mm)}$$

9. Ekuazioa erabili da.

$$\sigma (MPa) = \frac{1,5.F (N)}{lodiera (mm).zabalera (mm)}$$

9. Ekuazioa

Tentsioak ezagunak izanik, tentsio maximoaren balioa dagokio lamina arteko erresistentziari.

### 3.7.4 Trakzio-saiakuntza

Trakzio-saiakuntza material jakin baten probetak, luzatzeari ezartzen dion erresistentzia, hau da, gorputzaren ardatzaren norabidean trakzio esfortzu bat ezartzerakoan honek ezartzen duen erresistentzia neurtzean datza. ASTM D3039: *Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials* arau estandarrean oinarrituta garatu da saiakuntza hau. Horretarako, *Zwick Z-100* saiakuntzetarako makina unibertsala erabili da, 100 kN-eko karga-zelulaz baliatuz. Saiakuntza-abiadurari dagokionez, araua jarraituz, 1,3 mm min<sup>-1</sup> ezarri da.

Saiakuntzaren kontrolaz arduratzen den softwareak indarra (F) eta desplazamendu (d) balioak erregistratzen ditu. Honez gain, saiakuntza-probeta bakoitzaren neurriak (luzera, zabalera eta lodiera) zehaztasun handiz neurtu dira. Parametro guzti hauek kontuan hartuta, tentsioa ( $\sigma$ ) eta deformazioa ( $\varepsilon$ ) kalkulatu dira.

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F \text{ (N)}}{A \text{ (mm}^2\text{)}} \quad 10 \text{ eta} \quad \varepsilon \text{ (-)} = \frac{d-d_0}{d_0}$$

11. ekuazioetan ikusi daitezkeen bezala.

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F \text{ (N)}}{A \text{ (mm}^2\text{)}} \quad 10. \text{ Ekuazioa}$$

$$\varepsilon \text{ (-)} = \frac{d-d_0}{d_0} \quad 11. \text{ Ekuazioa}$$

Honez gain, saiakuntza bakoitzean lortutako tentsioak eta deformazioak erabiliz  $\sigma$ - $\varepsilon$  kurba irudikatu da, Young modulua (E) kalkulatzeko.

$$E \text{ (MPa)} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

12. Ekuazioan behatu daitezke hura kalkulatzeko adierazpen matematikoa. Arauak E-ren kalkulua  $\Delta\varepsilon$  0,002 den tartean egitea hobesten du.

$$E \text{ (MPa)} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad 12. \text{ Ekuazioa}$$

Arestian aurkeztutako hiru parametro hauen ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$  eta E) maximoak kalkulatu dira izaera desberdineko probeten saiakuntzetan erdietsitako balioak elkarren artean alderatzeko. 51. Irudian trakzio-saiakuntza makinaren itxura ikusi daiteke.



51. Irudia. Trakzio-saiakuntza makinaren itxura.

### 3.8 Karbono-zuntzaren karakterizazioa

Bai karbono-zuntz birjinaren bai karbono-zuntz birziklatuaren egoera morfologikoa edota propietate mekanikoak ezagutzeko jarraian azalduko diren karakterizazio-teknikak baliatu dira.

#### 3.8.1 Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa

Ekorketa bidezko mikroskopia elektronikoa, ingeleseko sigletatik SEM (*Scanning Electron Microscopy*) bezala ezagutua, erabili da karbono-zuntzen ezaugarritze morfologikoa egiteko.

Mostoleseko *Universidad Rey Juan Carlos* unibertsitateko Zientzia eta Materialen Ingeniaritza Saileko *Hitachi S-3400N* mikroskopioa erabili da. Karakterizazioan zehar 10 kV-eko azelerazio-voltaia ezarri zaie laginei eta elektroien sekundarioen detektagailua erabili da batik bat.

Era honetan, 100, 500, 1000, 2000, 4000 eta kasu batzuetan 5000 handipenetara aztertu dira laginak, karbono-zuntzen luzetarako eta zeharkako irudiak lortuz eta ondorioz beraien diametroa zehaztuz. Honez gain, teknika honen bitartez karbono-zuntzen gainazalaren zimurtasunaren egoera eta *sizing* (karbono-zuntza babesten eta erretxina eta karbono-zuntzaren arteko lotura hobetzen duen polimeroa) delakoaren edota polimero-hondakinen presentzia aztertu da.

#### 3.8.2 X-izpien bidezko difrakzioa

X-izpien bidezko difrakzio-teknika, ingeleseko sigletatik XRD (*X-ray diffraction*) moduan ezagutua, erabili da karbono-zuntz birjinen eta karbono-zuntz birziklatuen egitura kristalinoa determinatzeko.

Mostoleseko *Universidad Rey Juan Carlos* unibertsitateko Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorren ardurapean dagoen  $\theta/2\theta$  geometría duen *Panalytical-en X'Pert PRO Difraktometroa* erabili da. Teknika honen bitartez, karbono-zuntz desberdinen kristalinitate maila aztertu da.



## **4. KAPITULUA: Emaidzak eta emaitzen eztabaida**

## 5. KAPITULUA: Ondorioak



## 5. Ondorioak

Pirolisiaren bitartez, material konposatu berriak ekoizteko erabilgarriak diren karbono-zuntzak berreskuratzea eta beste alde batetik, pirolisian sortutako gas kantitatea handitzea, bere baitako sintesi-gasa ( $H_2+CO$ ) gailenduz, eta kondentsatu kantitatea gutxitzea, bere baitako fase organikoa gutxituz, jomuga izanik, honako ondorioak erdietsi dira Doktoretza Tesi honetan:

### Ondorio orokorrak:

- ⇒ CFRP-ak pirolisi konbentzionalaren bitartez tratatzen direnean hiru produktu lortzen dira: solidoa, kondentsatua eta gasa. Hiru produktuen artean solidoa gailentzen da (karbono zuntzak dituen), hurrengoa kondentsatutako likidoa eta azkenik gasa. Kondentsatuetan bi fase agertzen dira: fase organikoa (mundrunak) eta fase urtsua. Likidoen kantitatea handia izateaz gain, beraien baitako mundrun kantitate altua ikusi da, beraien baliagarritasuna eragozten duena era berean.
- ⇒ Tesi honetan pirolisi-bitartez birziklatutako CFRP-en matrize polimerikoaren balio materialaren berreskurapena lehenengo aldiz ikertu da, pirolisian sortutako lurrin eta gasen tratamendu termiko-katalitiko bat aplikatuz. Horretarako, pirolisi-erreaktorearekiko seriean, hodi-erreaktore bat kokatu da. Tratamendu termiko-katalitikoa erabiltzean, orokorrean, gas kantitatea handitzen da, bere baitako sintesi-gasa ( $H_2+CO$ ) gailenduz, eta kondentsatu kantitatea gutxitzen da, bere baitako mundrun kantitatea txikiagotuz edo guztiz ezabatuz.
- ⇒ Tratamendu termiko-katalitikoa izaera kimiko ezberdineko erretxinei eta egoera fisiko ezberdineko CFRP-ei (pre-prega eta material konposatu ondua) aplikagarria da.
- ⇒ Tesi honetan proposatzen den karbono-zuntzeko material konposatu hondakinak birziklatzeko prozesua teknikoki bideragarria dela baieztatu da berreskuratutako karbono-zuntzarekin material konposatu berriak ekoiztuz eta beraien ezaugarriak aztertuz.



Ondorio zehatzak:

**Karbono-zuntz birziklagarriak** berreskuratzeari lotutako ondorioak

*·Polibenzoxazina prepreg-arekin egindako saiakuntzetatik eratorritako ondorioak·*

- 500 °C-an erretxina polimerikoa guztiz deskonposatze aldera **beroketa-abiadura** motela (3 °C min<sup>-1</sup>) mesedegarriagoa da beroketa-abiadura altuagoa (12 °C min<sup>-1</sup>) baino, hurrengoengatik:
  - ⇒ SEM irudietan oinarrituz, beroketa-abiadura motela ezarri zaion laginean errez bereizten dira karbono-zuntzak; beroketa-abiadura altua ezarri den kasuan, aldiz, erretxina-hondarrak ikusten dira.
  - ⇒ Indar atomikoen mikroskopiaren bitartez erretxinaren presentziaren erakusgarri den topografia uniformeak ikusi da beroketa-abiadura altuarekin egindako saiakuntzen solidoan. Beroketa-abiadura motela erabili den saiakuntzetan berreskuratu den solidoaren topografia punta-zorrotzek erretxina desegin dela eta txar partikulak agertu direla erakusten dute.
  - ⇒ Gainazal-zimurtasun parametroak aztertuz ere, pirolisi moteleko solido pirolisatua gainazal-zimurtasun handiagoa ikusi daiteke beroketa-abiadura altuarekin lortutako solido-pirolisatuarekin alderatuta. Gainazalaren zimurtasuna handitzen doa erretxina polimerikoa kentzen doan ahala.

*·Epoxi prepreg-arekin egindako saiakuntzetatik eratorritako ondorioak·*

- 2<sup>k</sup> diseinu faktorialean oinarritutako *Esperimentuen Diseinuaren Teoria* aplikatu da karbono-zuntzekin dauden txarra edota erretxina-hondarrak ezabatzeko oxidazio-prozesuaren aldagai garrantzitsuen (oxidazio-tenperatura eta oxidazio-denbora) balio egokienak lortzeko. Bai matematikoki baita esperimentalki ere, oxidazio-denbora luzeak eta tenperatura baxuak ezartzea eraginkorragoa dela karbono-zuntz garbiak berreskuratzeko ondorioztatu da, baldintza onenak hurrengoak izanik: oxidazio-tenperatura 500 °C eta oxidazio-denbora 165 min. Baldintza hauetan erretxina edota txar-ezabapen errendimendua % 98,2 izatea lortu da.

*·CFRP onduarekin egindako saiakuntzak·*

- Oxidazio-ostean berreskuratutako karbono-zuntzak, alde batetik, orokorrean garbiak direla ikusi da karbono-zuntzen luzetarako hainbat *SEM* irudietan. Beste alde batetik, berreskuratutako karbono-zuntzak ez direla bortizki kaltetuak izan ondorioztatu da, karbono-zuntzen zeharkako diametroaren murrizketa ikertuz eta berreskuratutako karbono-zuntzek ez dutela kristalinitatea galdu ikusiz, *SEM* irudiak behatuz eta X-izpien bidezko difrakzioaren neurketa eginez, hurrenez hurren.
- Tesi honetan frogatu den birziklapen metodoarekin berreskuratutako karbono-zuntzekin material konposatu berriak ekoiztea lortu da *VARIM* metodoaren bidez.
- Ekoiztutako material konposatu berriaren eroankortasun elektrikoa, *Young* modulua, makurdura elastikotasun-modulua eta laminarteko erresistentzia maximoa aztertuta ikusi da, prozesuan sartu nahi den laginaren errektore-barneko posizioa eta airearen elikatze-puntua esanguratsuak direla berreskuratutako karbono-zuntzaren kalitate homogenoa lortzeko.
- Ekoiztutako material konposatu birziklatuari eman nahi zaion erabileraren arabera garrantzitsuagoa izango denez propietate mekaniko jakin bat; (1) *Young* Modulua eta makurdura-elastikotasun moduluak berebiziko garrantzia duten erabileretan ez duela berebiziko garrantzirik karbono-zuntzen gainazala % 100ean garbi egoteak ondorioztatu da; (2) Laminarteko-erresistentzia jokoan dagoen erabileretan, aldiz, karbono-zuntzen gainazala gero eta garbiagoa, orduan eta laminarteko erresistentzia handiagoa lortzen da erretxina berriaren itsasgarritasuna hobetzen delako.

**Kondentsatu eta gas baliagarriak** lortzearekin lotutako ondorioak*·Polibenzoxazina prepreg-arekin egindako saiakuntzetatik eratorritako ondorioak·*

- ⇒ Beroketa-abiadura baxua ( $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) ezarriz gero, kondentsatu-errendimendu txikiagoak eta gas-errendimendu altuagoak lortzen dira. Izan ere, pirolisi motelagoan batutako likidoen kantitatea, beroketa-abiadura altuko pirolisian batutako likidoen kantitatearen erdia baino gutxiago da.
- ⇒ Kondentsatuen konposizioari dagokionez, beroketa-abiaduraren moteltzearekin, kondentsatuen baitako fase organikoaren gutxitzea antzeman da.

- ⇒ Pirolisi-gasen eta pirolisi-likidoen baliagarritasuna lortzeko, pirolisi-lurrunen tratamendu termo-katalitikoa beharrezkoa dela ikusi da. Izan ere, pirolisi beroketa-abiadura onenarekin ( $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) pirolisi-lurrunen tratamendu termikoak ( $900^{\circ}\text{C}$ ) kondentsatu-kantitatearen murrizketa eta gasen kantitatearen handipena eragiten du.
- ⇒ Lurrunen tratamendu termo-katalitikorako erabilitako 57-4Q eta Ni/HZSM-5 katalizatzaileen presentziak ez du kondentsatu-murrizketan eraginik izan, baina: (1) kondentsatuen baitako fase organikoaren nabarmen txikitzea lortu da eta fase urtsuan disolbatuta dauden konposatu organikoak desagertzeko joera ikusi da; (2)  $\text{H}_2$  kantitatea handitzea lortu da (% 50-a, bolumenean, baino portzentaje altuagoa bi kasuetan) eta  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_6$  eta  $\text{CO}_2$  jaistea lortu da. Hala ere,  $\text{H}_2$ -ren ekoizpenean eragin handiena, tratamendu termikoak izan duela ikusi da.
- ⇒ Pirolisi-lurrunen hodi-erreaktoreko tratamendu termikoan izaera berdineko baina partikula-tamaina txikiagoko betekinarekin (0,5-1 mm) kondentsatuen kantitatea txikitu eta gasen kantitatea handitu egiten da, lehenengoan fase organikoaren kantitatea ere txikituz.
- ⇒ Pirolisi-lurrunen hodi-erreaktoreko tratamendu termikoan izaera desberdindun (CSi, kokea, material erregogorra) baina partikula-tamaina berdina duten betekinen artean material erregogorarekin lortu dira gasen errendimendu handiena, kondentsatu-errendimendu txikiena eta kondentsatuen baitako fase organikoaren txikiena. Honez gain,  $\text{H}_2$  kantitate handiena ere lortu da (% 56,0 bolumenean).

*·Epoxi prepreg-arekin egindako saiakuntzetatik eratorritako ondorioak·*

- ⇒ Prozesuaren bideragarritasun ekonomikoa lortzeko, hasierako prozesuko 30 minutuko isoterma kendu da ez duelako kondentsatu ez gas-errendimenduan, ez gas eta likido konposizioan eraginik.  $\text{N}_2$  elikadura kentzeak aldiz, gas kantitatea gutxitzen du baina,  $\text{H}_2$ -ren ekoizpena izugarri handitzea ahalbidetzen du, sintesi gasa % 95,5 bol.% izanik. Gainera, batutako likidoen konposizioa asko hobetzen da: % 92,1 ura da. Hortaz, 30 minutuko isoterma kentzea eta  $\text{N}_2$  elikadura kentzea mesedegarria dela ondorioztatu da, prozesuaren kostu ekonomikoa gutxituz.
- ⇒ Hodi-erreaktoreko tratamendu termikoko emaitza onenak material erregogorren partikula-tamaina txikienarekin (0,5-1 mm) eta  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -an lortu dira, bai gasaren konposizioari dagozkionak (% 95,6 sintesi-gasa, % 75,0  $\text{H}_2$ , biak bolumenean), baita likido konposizio eta kantitateari dagozkionak ere.

- ⇒ Pirolisi-lurrunen tratamendu termo-katalitikoaren artean emaitza interesgarrienak 800 °C eta CRG-LH katalizatzailearekin lortu dira: batutako likido ekoizpen txikiena den konposizioarekin, gas kantitate handia eta % 93,2 (bol.%) sintesi-gasa gas-konposizioan (% 72,3 (bol.%) H<sub>2</sub> izanik). Aurreko ondorioarekin alderatuta, kalitate bereko emaitzak lortzea lortu da baina 800 °C arte berotzeak eta tenperatura hori mantentzeak suposatzen duen energia kontsumoa aurreztuz.
- ⇒ Erretxinaren deskonposizio-lurrunak eta gasak tratatzeko erabili diren katalizatzaile ezberdinekin lortutako emaitzetatik ondorioztatu daiteke katalisi eraginkorra gauzatzeko Ni-portzentaje altua (≈ % 40, masan), BET azalera handia eta aldi berean euskarri azidoa izan behar duela katalizatzaileak. Honetaz gain, katalizatzaile poro handiak ere komenigarriak dira pirolisian sortutako molekula handiek konbertitu ahal izateko.



## **6. KAPITULUA: Etorkizuneko lana**



## 6. Etorkizuneko lana

Doktorego tesi honek ikerketa lerro osagarrietan, paraleloan edota beste ikerketa lerro batean lan egiteko aukera zabala ematen du. Jarraian aurkezten dira hainbat aukera:

1. CFRP birziklapen-prozesu erdi-jarraiaren hobekuntzak ekarri ditzakeen pirolisi-erreaktorearen birdiseinua, birziklatu nahi den laginaren erreaktore barneko kokapena optimizatuz eta aire-elikatze puntuaren kokapen eraginkorrena ikertuz karbono-zuntz berrerabilgarri eta homogeenak lortzeko.
2. Berreskuratutako karbono-zuntzekin ekoiztutako material konposatuen erabilgarritasun frogapen errealak, merkaturatzeko baldintzak frogatuz.
3. Bizi-amaierara heldu diren CFRP hondakin errealak birziklatzeko aurkeztu berri den prozesuaren moldagarritasunaren egiaztatpena, jakinik hondakin hauek margoak, metalak, poliuretanoa bezalako polimeroak eta beste osagai batzuk izan ditzaketela.
4. CFRP birziklapen-prozesu erdi-jarraiaren kontsumo energetikoaren neurketa eta bere murrizketa ekar dezaketen parametroen identifikazioa (hala nola, tenperaturak, denborak, gasen emariak, katalizatzaileen iraupena eta berrerabiltzea), birziklapen metodoa teknikoki bideragarria ez ezik, ekonomikoki bideragarria dela ere bermatzeko.
5. Birziklapen-prozesu erdi-jarriaian erdietsitako kalitate altuko gasen portaeraren azterketa hainbat arlotan: hidrogenoa bereizteko mintzetan, errektuntza motoretan, erregai piletan, etab.

Badira industria aeronautikoan birziklapen-prozesuan interesa erakutsi duten hainbat enpresa. Hori dela eta, hurrengo lerroak jorratzea gomendagarria litzateke:

1. Erabilitako laborategi-instalazioaren ordenagailu bidezko simulazio fluidodinamikoa (*computational fluid dynamics*, CFD) birziklapen-prozesuaren fase desberdinak jariatzen ikuspuntutik aztertu ondoren, eskala industrialak eta laborategi-eskalaren erdibideko eskalatzeko bat ahalbidetuko lukeen aldagaiak (presioa, abiadurak, tenperaturak, etab.) definitzeko.
2. Aurkeztu berri den birziklapen-prozesuaren materia eta energia balantzeen simulazioa eta prozesuko unitate bakoitzaren simulazioa *Aspen Plus softwarea* erabiliz, prozesuak eskala eta lan-baldintza desberdinetan izango duen eboluzioa eta erantzuna aurreikusteko. Kasu bakoitzean, produktuen errendimendua, energia kontsumoa eta inbertsio eta funtzionamendu kostuak zehaztu daitezke, eta horrek



aukera emango du prozesu zehatz baten diseinua eta funtzionamendua optimizatzeko.

## **7. KAPITULUA: Erreferentziak**



**Erreferentziak**

- [1] M. Holmes, Global carbon fibre market remains on upward trend, *Reinf. Plast.* 58 (2014) 38–45. doi:10.1016/S0034-3617(14)70251-6.
- [2] J. Sloan, Carbon Fiber 2016 Report, *Compos. World.* 3 (2017) 24–25.
- [3] S. Das, J. Warren, D. West, S.M. Schexnayder, Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis, 15013 Denver West Parkway Golden, CO 80401 303-275-3000, 2016. [www.nrel.gov/docs/fy16osti/66071.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66071.pdf).
- [4] Hexcel, HexPly Prepreg Technology, 2013.
- [5] J.R. Sarasua, Beira eta karbono-zuntzez sendotutako polimeroen erreologia egoera solidoan \*, (1999) 161–196.
- [6] Y. Yang, R. Boom, B. Irion, D.-J. van Heerden, P. Kuiper, H. de Wit, Recycling of composite materials, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 51 (2012) 53–68. doi:10.1016/j.cep.2011.09.007.
- [7] C.A. Harper, Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites. Fourth Edition., Fourth Edi, McGraw- Hill.Handbooks, 2002. doi:10.1002/0471459216.app10.
- [8] Mariano, Moldeo manual de materiales compuestos (Hand lay up), Blog Dedic. a Los Mater. Plásticos, Caracter. Usos, Fabr. Procesos Transform. Y Reciclado. (2011). <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/11/moldeo-manual-de-materiales-compuestos.html> (accessed March 15, 2018).
- [9] M Torres Diseños Industriales S.A.U., Automatic Tape Layer Machine, (n.d.). <https://www.mtorres.es/en/aeronautics/products/carbon-fiber/torreslayup> (accessed June 25, 2019).
- [10] Allnex. The coating resins Company, Filament winding, (n.d.). <http://www.nuplex.com/composites/processes/filament-winding> (accessed March 15, 2018).
- [11] Allnex. The coating resins Company, Pultrusion, (n.d.). <http://www.nuplex.com/composites/processes/pultrusion> (accessed March 15, 2018).
- [12] F.J. Jarque, Tecnologías de fabricación de materiales poliméricos y compuestos., (2015).

- [13] G. Nilakantan, S. Nutt, Reuse and upcycling of thermoset prepreg scrap : Case study with out-of-autoclave carbon fiber / epoxy prepreg, *J. Compos. Mater.* (2017). doi:10.1177/0021998317707253.
- [14] Grupo De Vigilancia Tecnológica, Armonización de las Actividades en Materiales Compuestos para Aeronáutica y Espacio en España, Plataforma Tecnológica Aeroesp. Española. (2010) 1–34. <http://plataforma-aeroespacial.org/descargas.html>.
- [15] M. Lan, D. Cartié, P. Davies, C. Baley, Microstructure and tensile properties of carbon-epoxy laminates produced by automated fibre placement: Influence of a caul plate on the effects of gap and overlap embedded defects, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 78 (2015) 124–134. doi:10.1016/j.compositesa.2015.07.023.
- [16] Grupo de Vigilancia Tecnológica, Jornada de Materiales Compuestos para Aeronáutica y Espacio en España, (2010) 1–47. <http://plataforma-aeroespacial.org>.
- [17] A. Jacob, Composites can be recycled, *Reinf. Plast.* 55 (2011) 45–46. doi:10.1016/S0034-3617(11)70079-0.
- [18] Ihobe Ingurumen Jarduketarako Sozietate Publikoa, EAEko Hondakinak prebenitzeko eta kuadeatzeko plana/2020, (2015).
- [19] S. Pimenta, S.T. Pinho, Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: technology review and market outlook., *Waste Manag.* 31 (2011) 378–92. doi:10.1016/j.wasman.2010.09.019.
- [20] S.J. Pickering, Recycling technologies for thermoset composite materials—current status, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 37 (2006) 1206–1215. doi:10.1016/j.compositesa.2005.05.030.
- [21] J. Palmer, O.R. Ghita, L. Savage, K.E. Evans, Successful closed-loop recycling of thermoset composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 490–498. doi:10.1016/j.compositesa.2009.02.002.
- [22] A. Conroy, S. Halliwell, T. Reynolds, Composite recycling in the construction industry, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 37 (2006) 1216–1222. doi:10.1016/j.compositesa.2005.05.031.
- [23] B. Sims, C.A. Booth, V.I. Lakshmanan, Process for separating fibres from composite materials, 5,251,827, 1993.

- 
- [24] M.D. Dellekamp, Method for reclaiming fiber reinforcement from a composite, 5,312,052, 1994.
- [25] K. Ogi, T. Nishikawa, Y. Okano, I. Taketa, Mechanical properties of ABS resin reinforced with recycled CFRP, *Adv. Compos. Mater.* 16 (2007) 181–194.
- [26] J. Takahashi, N. Matsutsuka, T. Okazumi, K. Uzawa, I. Ohsawa, K. Yamaguchi, A. Kitano, Mechanical Properties of Recycled Cfrp By Injection Molding Method, in: *16Th Int. Conf. Compos. Mater.*, 2007: pp. 1–6.
- [27] *Plastics Today*, Recycled carbon fiber nonwoven mats deliver cost-effective solutions for auto lightweighting, (2016). <https://www.plasticstoday.com/automotive-and-mobility/recycled-carbon-fiber-nonwoven-mats-deliver-cost-effective-solutions-auto-lightweighting/12303877425223>.
- [28] E. Ochoa, J. Solar, *Reciclado de materiales compuestos*, 2012.
- [29] R.E. Allred, J.M. Gosau, J.M. Shoemaker, Recycling Process for Carbon / Epoxy Composites, 87123 (2001).
- [30] M. Goto, Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (2009) 500–507. doi:10.1016/j.supflu.2008.10.011.
- [31] G. JIANG, S. PICKERING, E. LESTER, T. TURNER, K. WONG, N. WARRIOR, Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 192–198. doi:10.1016/j.compscitech.2008.10.007.
- [32] M. Nakagawa, H. Kuriya, K. Shibata, Characterization of Cfrp Using Recovered Carbon Fibers From Waste Cfrp, (2009) 241–244.
- [33] I. Okajima, K. Watanabe, T. Sako, Chemical Recycling of Carbon Fiber Reinforced Plastic with Supercritical Alcohol, *J. Adv. Res. Phys.* 3 (2012) 1–4.
- [34] G. Oliveux, L.O. Dandy, G.A. Leeke, Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties, *Prog. Mater. Sci.* 72 (2015) 61–99. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.01.004.
- [35] S. Pimenta, S.T. Pinho, *Handbook of Recycling*, Elsevier, 2014. doi:10.1016/B978-0-12-396459-5.00019-2.

- [36] S.J. Pickering, R.M. Kelly, J.R. Kennerley, C.D. Rudd, N.J. Fenwick, A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites, *Compos. Sci. Technol.* 60 (2000) 509–523. doi:10.1016/S0266-3538(99)00154-2.
- [37] K.H. Wong, S.J. Pickering, C.D. Rudd, Recycled carbon fibre reinforced polymer composite for electromagnetic interference shielding, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 693–702. doi:10.1016/j.compositesa.2010.01.012.
- [38] G. GARDINER, Recycled carbon fiber update: Closing the CFRP lifecycle loop, (2014) *Composites World*. <https://www.compositesworld.com/articles/recycled-carbon-fiber-update-closing-the-cfrp-lifecycle-loop>.
- [39] G. Cornacchia, S. Galvagno, Carbon fiber recovery from waste composites: an integrated approach for a commercially successful recycling operation, in: *SAMPE'09 Conf.*, Baltimore, MD, USA., 2009.
- [40] V.P. McConnell, Launching the carbon fibre recycling industry, *Reinf. Plast.* 54 (2010) 33–37. doi:10.1016/S0034-3617(10)70063-1.
- [41] L.O. Meyer, K. Schulte, E. Grove-Nielsen, Optimisation of a pyrolysis process for recycling of FRP's, in: *ICCM-16, Japan Soc. Compos. Mater.*, Kyoto (Japan), 2007.
- [42] J.L. Vicario Hernando, M. Moreno Benítez, *Kimika Organika Industrial*. Eskuragarri:, Zientzia eta Teknologia fakultatea. UPV/EHU., 2009. <http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CB4QFjAA&url=http%3A%2F%2F>
- [43] K.H. Wong, S.J. Pickering, Compression moulding of a recycled carbon fibre reinforced epoxy composite, in: *SAMPE'09 Conf.*, Baltimore, MD, USA, 2009.
- [44] L.O. Meyer, K. Schulte, E. Grove-Nielsen, CFRP-Recycling Following a Pyrolysis Route: Process Optimization and Potentials, *J. Compos. Mater.* 43 (2009) 1121–1132. doi:10.1177/0021998308097737.
- [45] J.P. Heil, M. Hall, A comparison of chemical, morphological and mechanical properties of various recycled carbon fibres, in: *SAMPE'09 Conf.*, Baltimore, MD, USA., 2009.
- [46] F.A. López, O. Rodríguez, F.J. Alguacil, I. García-Díaz, T.A. Centeno, J.L. García-Fierro, C. González, Recovery of carbon fibres by the thermolysis and gasification of waste prepreg, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 104 (2013) 675–683.

doi:10.1016/j.jaap.2013.04.012.

- [47] G. Marsh, Carbon recycling: a soluble problem, *Reinf. Plast.* 53 (2009) 22–23,25–27. doi:10.1016/S0034-3617(09)70149-3.
- [48] J.M. García- Martínez, S. Areso et al., *Polyolefin Blends. Chap. 13: Heterogeneous Materials Based on Polypropylene*, T. Kyu and, Hoboken, New Jersey, USA, 2008.
- [49] M.A. Nahil, P.T. Williams, Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 91 (2011) 67–75. doi:10.1016/j.jaap.2011.01.005.
- [50] J. Yang, J. Liu, W. Liu, J. Wang, T. Tang, Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen–oxygen atmosphere, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 112 (2015) 253–261. doi:10.1016/j.jaap.2015.01.017.
- [51] A. Adrados, Optimization of the pyrolysis process for the production of a biomass derived reducing agent and hydrogen-rich gases, 2014.
- [52] Aguado, J., D.P. Serrano, et al., Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins., *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 78 (2007) 153–161.
- [53] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, Catalytic conversion of polystyrene over HMCM-41, ZSM-5 and amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: comparison with thermal cracking. *Appl. Catalysis B: Environmental* 25, *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2000) 181–189.
- [54] Q. Zhou, W. Lan, A. Du, et al., Lanthania promoted MgO: simultaneous highly efficient catalytic degradation and dehydrochlorination of polypropylene/polyvinyl chloride., *Appl. Catal. B Environ.* 80 (2008) 141–146.
- [55] M.N. Siddiqui, H.H. Redhwi, Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products., *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 545–552.
- [56] C. Vasilie, H. Pakdel, et al., Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics., *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 57 (2001) 287–303.
- [57] J. et al. Serrano, D.P., Aguado, An investigation into the catalytic cracking of LDPE using Py-GC/MS, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 74 (2005) 370–378.



- [58] N. Miskolczi, L. Bartha, Thermal and thermocatalytic degradation of high-density polyethylene waste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 72 (2004) 235–242.
- [59] M. Olazar, G. Lopez, Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 85 (2009) 359– 365.
- [60] A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, M. Hupa, T. Salmi, D.Y. Murzin, Zeolitebentonite hybrid catalysts for the pyrolysis of woody biomass, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 B (2008) 1069–1074.
- [61] J.P. Diebold, J.W. Scahill, Production of Primary Pyrolysis Oils in a Vortex Reactor, in: J. Soltes, T.A. Milne (Eds.), *Pyrolysis Oils from Biomass Prod. Anal. Upgrad.*, American Chemical Society, Washington DC, 1988: pp. 31–40. doi:10.1021/bk-1988-0376.
- [62] T.A. Milne, R.J. Evans, J. Filley, Molecular beam mass spectrometric studies of HZSM-5 activity during wood pyrolysis product conversion, in: A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds.), *Res. Thermochem. Biomass Convers.*, Springer, Dordrecht, 1988: pp. 910–926.
- [63] P.T. Williams, P.A. Horne, The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 31 (1995) 39–61.
- [64] P.A. Horne, P.T. Williams, Upgrading of biomass-derived pyrolytic vapours over zeolite ZSM-5 catalyst: effect of catalyst dilution on product yields, *Fuel*. 75 (1996) 1043– 1050.
- [65] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, Upgrading of a wood-derived oil over various catalysts, *Biomass and Bioenergy*. 7 (1994) 201–211.
- [66] A. Atutxa, R. Aguado, A.G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor, *Energy & Fuels*. 19 (2005) 765–774.
- [67] M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, A. Barona, Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst, *AIChE J.* 46 (2000) 1025–1033.
- [68] E. Costa, J. Aguado, G. Ovejero, P. Canizares, Conversion of n-butanol-acetone mixtures to C1-C10 hydrocarbons on HZSM-5 type zeolites, in: I 31. pp. 1021–1025, *Industrial Eng. Chem. Res.* 31. (1992) 1021–2025.

- [69] J.P. Diebold, H.L. Chum, R.J. Evans, T.A. Milne, T.B. Reed, J.W. Scahill, Low-Pressure Upgrading of Primary Pyrolysis Oils from Biomass and Organic Wastes, in: D. Klass (Ed.), *Energy from Biomass Wastes*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London, 1987: pp. 801–830.
- [70] T. Stoikos, Upgrading of Biomass Pyrolysis Liquids to High-Value Chemicals and Fuel Additives, in: A.V. Bridgwater, G. Grassi (Eds.), *Biomass Pyrolysis Liq. Upgrad. Util.*, Springer, Dordrecht, London and New York, 1991: pp. 227–242.
- [71] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, Catalytic steam reforming of biooils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition, *Appl. Catal. A Gen.* 201 (2000) 225–239.
- [72] M. Kaewpanha, G. Guan, X. Hao, Z. Wang, Y. Kasai, S. Kakuta, K. Kusakabe, A. Abudula, Steam reforming of tar derived from the steam pyrolysis of biomass over metal catalyst supported on zeolite, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 1022–1026.
- [73] E. Kantarelis, W. Yang, W. Blasiak, Effect of zeolite to binder ratio on product yields and composition during catalytic steam pyrolysis of biomass over transition metal modified HZSM5, *Fuel*. 122 (n.d.) 119–125.
- [74] A.S.N. Mahmood, J.G. Brammer, A. Hornung, A. Steele, S. Poulston, The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 103 (2013) 328–342.
- [75] J. Remón, F. Broust, J. Valette, Y. Chhiti, I. Alava, J. Fernandez-Akarregi, A.R. Arauzo, L. Garcia, Production of a hydrogen-rich gas from fast pyrolysis bio-oils: Comparison between homogeneous and catalytic steam reforming routes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 171–182.
- [76] J. Corella, P. Aznar, J. Delgado, M.P. Martínez, J.L. Aragües, The deactivation of tar cracking stones and of commercial methane steam reforming catalysts in the upgrading of the exit gas from steam fluidized bed gasifiers of biomass and organic wastes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 68 (1991) 249–252.
- [77] I. Narváez, J. Corella, A. Orío, Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation, in: *Ind. Eng. Chem. Res.*, American Chemical Society, 1997: pp. 317–327.
- [78] M.-H. Rei, S.J. Yang, C.H. Hong, Catalytic gasification of rice hull and other biomass. The general effect of catalyst, *Agric. Wastes*. 18 (1986) 269–281.

- [79] M.A. Caballero, J. Corella, M.-P. Aznar, J. Gil, Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed. Hot Gas Cleanup with Selected Commercial and Full-Size Nickel-Based Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1143–1154., in: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000: pp. 1143–1154.
- [80] P. Lv, Z. Yuan, C. Wu, L. Ma, Y. Chen, N. Tsubaki, Bio-syngas production from biomass catalytic gasification, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 1132–1139.
- [81] C. Pfeifer, H. Hofbauer, Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier, *Powder Technol.* 180 (2008) 9–16.
- [82] F. Pinto, R.N. André, C. Franco, H. Lopes, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, Cogasification of coal and wastes in a pilot-scale installation 1: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatement, *Fuel.* 88 (2009) 2392–2402.
- [83] C.E. Efika, C. Wu, P.T. Williams, Syngas production from pyrolysis–catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 95 (2012) 87–94.
- [84] R. Zhang, R.C. Brown, A. Suby, K. Cummer, Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas, *Energy Convers. Manag.* 45 (2004) 995–1014.
- [85] F. Ferella, J. Stoehr, I. De Michelis, A. Hornung, Zirconia and alumina based catalysts for steam reforming of naphthalene, *Fuel.* 105 (2013) 614–629.
- [86] T. Miyazawa, T. Kimura, J. Nishikawa, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass., *Catal. Today.* 115 (2006) 254–262.
- [87] P.A. Simell, J.B. Bredenberg, Catalytic purification of tarry fuel gas, *Fuel.* 69 (1990) 1219–1225.
- [88] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd editio, 2006.
- [89] E. Kantarelis, W. Yang, W. Blasiak, Effect of zeolite to binder ratio on product yields and composition during catalytic steam pyrolysis of biomass over transition metal modified HZSM5, *Fuel.* 122 (2014) 119–125.

- 
- [90] M. Guisnet, P. Magnoux, Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration., *Catal. Today*. 36 (1997) 477–483.
- [91] R. Lü, H. Tangbo, Q. Wang, S. Xiang, Properties and Characterization of Modified HZSM-5 Zeolites., *J. Nat. Gas Chem*. 12 (2003) 56–62.
- [92] M. Stöcker, Gas phase catalysis by zeolites, *Microporous Mesoporous Mater*. 82 (2005) 257–292.
- [93] F.C.-Y. Wang, M.. Dettloff, M.. Null, J.. White, Qualitative and quantitative analysis of a thermoset polymer, poly(benzoxazine), by pyrolysis–gas chromatography, *J. Chromatogr. A*. 886 (2000) 217–224. doi:10.1016/S0021-9673(00)00508-2.
- [94] Zúñiga, POLYBENZOXAZINE MATERIALS FROM RENEWABLE DIPHENOLIC ACID Ruiz PhD thesis Supervise ed by D r . Virgin nia Cádiz z Deleito o and Dr r . Joan Carles R onda Ba argalló Departm ment of Analytica l Chem istry an d Organ nic Chem mistry Tarrag ona, 2013.
- [95] S. Rimdusit, C. Jubsilp, S. Tiptipakorn, Polybenzoxazine Alloys, in: *Alloy. Compos. Polybenzoxazines. Prop. Appl., Engineerin*, Springer, Singapore, 2013: pp. 29–46. doi:10.1007/978-981-4451-76-5.
- [96] Toray Composite Materials America Inc, T300 Technical data sheet. No. CFA-001, (2018) 3.
- [97] T. Materials, *ASM Handbook. Composites*, 2001. doi:10.1016/S0026-0576(03)90166-8.
- [98] Hexcel, *HexPly Aerospace Selector Guide*, (2001) 1–25.
- [99] Z.I. La Plaine, P. Industriel, X. Economic, D. Area, W. Samudra, H.I. Park, S. Alam, *HOJA DE SEGURIDAD HexPly M21 HexPly M21*, (2015) 1–11.
- [100] S. Kim, P. Thiessen, E. Bolton, J. Chen, G. Fu, A. Gindulyte, L. Han, J. He, S. He, B. Shoemaker, J. Wang, B. Yu, J. Zhang, S. Bryant, *PubChem Substance and Compound databases, Nucleic Acids Res.* (2016). doi:10.1093/nar/gkv951.
- [101] S.Y. Ye, A. Bounaceur, Y. Soudais, R. Barna, Parameter optimization of the steam thermolysis: A process to recover carbon fibers from polymer-matrix composites, *Waste and Biomass Valorization*. 4 (2013) 73–86.

- [102] I. de Marco, B.M. Caballero, A. López, M.F. Laresgoiti, A. Torres, M.J. Chomón, Pyrolysis of the rejects of a waste packaging separation and classification plant, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 85 (2009) 384–391. doi:10.1016/j.jaap.2008.09.002.
- [103] J. Cross, G. Jones, M.A. Kent, *An introduction to pre-reforming catalysis*, (2016).
- [104] J. Haber, J.H. Block, B. Delmon, *Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report)*, 1995. doi:10.1351/pac199567081257.
- [105] U. Mann, *Principles of Chemical Reactor Analysis and Design: new tools for industrial chemical reactor operations*, Second Edi, John Wiley & Sons, Inc., Texas Tech University, 2009.
- [106] A. Dey, N. Kayal, A.R. Molla, O. Chakrabarti, Investigation of thermal oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated SiC powder, *Thermochim. Acta*. 583 (2014) 25–31.
- [107] R. Inoriza, *Revestimientos refractarios en hornos industriales.*, Publicaciones Del Ente Vasco La Energía. (2008).
- [108] E.J. Opila, Q.N. Nguyen, *NASA Technical Reports*, (1997). <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19990007925> .
- [109] G. Nilakantan, S. Nutt, Reuse and upcycling of thermoset prepreg scrap: Case study with out-of-autoclave carbon fiber/epoxy prepreg., *J. Compos. Mater.* 52 (3) (2018) 341–360.
- [110] N. Gastelu, A. Lopez-Uriónabarrenechea, J. Solar, E. Acha, B.M. Caballero, F.A. López, I. de Marco, Thermo-Catalytic Treatment of Vapors in the Recycling Process of Carbon Fiber-Poly (Benzoxazine) Composite Waste by Pyrolysis., *Catalysts*. 8 (11) (2018).
- [111] A. Lopez-Uriónabarrenechea, et al., Método para el tratamiento de vapores generados en el proceso de recuperación de fibras de carbono de composites por pirólisis. Patente Española 201530223, OEPM., 2017.
- [112] Y. Elkasabi, Q. Liu, Y.S. Choi, G. Strahan, A.A. Boateng, J.R. Regalbutó, Bio-oil hydrodeoxygenation catalysts produced using strong electrostatic adsorption., *Fuel*. 207 (2017) 510–521.

- 
- [113] G. Ravenni, Z. Sárossy, J. Ahrenfeldt, U.B. Henriksen, Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds, *A Rev. Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 1044–1056.
- [114] M. Hu, M.- Lagharu, B. Cui, B. Xiao, B. Zhang, D. Guo, Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst, *Energy*. 145 (2018) 228–237.
- [115] F. Guo, X. Li, Y. Liu, K. Peng, C. Guo, Z. Rao, Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts, *Energy Convers. Manag.* 167 (2018) 81–90.
- [116] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke, Recent advances in utilization of biochar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1055–1064.
- [117] J. Lee, K.H. Kim, E.E. Kwon, Biochar as a Catalyst, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 70–79.
- [118] R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, *Manual del Ingeniero Quimico*, McGraw- Hill., Mexico D.F, 1992.
- [119] A.J. Suárez, *Materiales Compuestos de fibra de carbono con matrices base epoxi modificadas con nanoestructuras de carbono*, Universidad Rey Juan Carlos, 2012.
- [120] A.M.. Cunliffe, N.. Jones, P.T. Williams, Recycling of fibre reinforced polymeric waste by pyrolysis: Thermo-gravimetric and bench-scale investigations., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 70 (2003) 315–338.
- [121] Q.. Wang, H.. Ning, U.. Vaidya, S.. Pillay, L.A. Nolen, Development of a carbonization-in-nitrogen method for measuring the fiber content of carbon fiber reinforced thermoset composites., *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.* 73 (2015) 80–84.
- [122] T.. Irisawa, R.. Inagaki, J.. Iida, R.. Iwamura, K.. Ujihara, S.. Kobayashi, Y. Tanabe, The influence of oxygen containing functional groups on carbon fibers for mechanical properties and recyclability of CFRTPs made with in-situ polymerizable polyamide 6., *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.* 112 (2018) 91–99.
- [123] N.N.. Ghosh, B.. Kiskan, Y. Yagci, Polybenzoxazines—New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties., *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 1344–1391.

- [124] P.. Tranchard, S.. Duquesne, F.. Samyn, B.. Estèbe, S. Bourbigot, Kinetic analysis of the thermal decomposition of a carbon fibre-reinforced epoxy resin laminate., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 126 (2017) 14–21.
- [125] L. Mazzocchetti, T. Benelli, E. D'Angelo, C. Leonardi, G. Zattini, L. Giorgini, Validation of carbon fibers recycling by pyro-gasification: The influence of oxidation conditions to obtain clean fibers and promote fiber/matrix adhesion in epoxy composites., *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.* 112 (2018) 504–514.
- [126] A. López-Uriónabarrenechea, Chemical recycling of municipal packaging waste by pyrolysis, UPV/EHU, 2011.
- [127] S. Basu, N. Pradhan, Selective production of hydrogen by acetone steam reforming over Ni-Co/olivine catalysts., *React Kinet Mech Catal.* 127 (2019) 357–373.
- [128] B.-H. Chen, Z.-S. Chao, H. He, C. Huang, Y.-J. Liu, W.-J. Yi, 2016;45:2720–39., *R Soc Chem*. 45 (2016) 2720–39.
- [129] M. Goula, N. Charisiou, K. Papageridis, A. Delimitis, E. Pachatouridou, E; Iliopoulou, Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method., *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 9183–200.
- [130] W. Nabgan, T. Tuan Abdullah, R. Mat, B. Nabgan, Y. Gambo, K. Moghadamian, Acetic acid-phenol steam reforming for hydrogen production: Effect of different composition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support for bimetallic Ni-Co catalyst., *J Env. Chem Eng.* 4 (2016) 2765–73.
- [131] M. Amin, Y. Li, R. Razzaq, X. Lu, C. Li, S. Zhang, Pyrolysis of low rank coal by nickel based zeolite catalysts in the two-staged bed reactor., *J Anal App Pyrol.* 118 (2016) 54–62.
- [132] A. Veksha, H. McLaughlin, D.B. Layzell, J.M. Hill, Pyrolysis of wood to biochar: Increasing yield while maintaining microporosity, *Bioresour. Technol.* 153 (2014) 173–179.
- [133] A. Adrados, I. de Marco, A. Lopez-Uriónabarrenechea, J. Solar, B.M. Caballero, N. Gastelu, Biomass Pyrolysis Solids as Reducing Agents: Comparison with Commercial Reducing Agents, *Materials (Basel)*. 9, 3 (2016).
- [134] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the

- evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069.
- [135] J.A. Onwudili, N. Miskolczi, T. Nagy, Recovery of glass fibre and carbon fibres from reinforced thermosets by batch pyrolysis and investigation of fibre re-using as reinforcement in LDPE matrix, 91 (2016) 154–161. doi:10.1016/j.compositesb.2016.01.055.
- [136] L. Giorgini, T. Benelli, L. Mazzocchetti, C. Leonardi, G. Zattini, G. Minak, E. Dolcini, M. Cavazzoni, I. Montanari, C. Tosi, Recovery of Carbon Fibers From Cured and Uncured Carbon Fiber Reinforced Composites Wastes and Their Use as Feedstock for a New Composite Production, Polym. Compos. 36 (2015) 1084–1095.
- [137] A. Adrados, I. De Marco, A. Lopez-Uribebarrenechea, J. Solar, B. Caballero, Avoiding tar formation in biocoke production from waste biomass, Biomass and Bioenergy. 74 (2015) 172–179. doi:10.1016/j.biombioe.2015.01.021.
- [138] R. Ibarrola, J. Hammond, S. Shackley, Pyrolysis biochar systems for recovering biodegradable materials: A life cycle carbon assessment., Waste Manag. 32 (2012) 859–868.
- [139] J. Lehmann, S. Joseph, Biochar for Environmental Management Science and Technology. Sterling, VA, London., (2009).
- [140] A. Adrados, Optimization of the pyrolysis process for the production of a biomass derived reducing agent and hydrogen-rich gases, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), 2014.
- [141] J. Makibar, Biomasaaren pirolisi azkarra pilotu eskalako iturri oihantze konikoan . Hidrodinamikaren eta lanerako baldintzen ikerketa, 2011.
- [142] S. Black, Composites recycling: Gaining traction, Compos. World. 3 (2017) 46–55. www. (accessed November 7, 2018).
- [143] S. Bhatia, Zeolite Catalysis: Principles and Applications, Press, CRC, Boca Raton, FL., 1990.
- [144] X. Xiwei, L. Zhiyu, T. Ren, S. Yan, J. Enchen, Hydrogen from Rice Husk Pyrolysis Volatiles via Non-Noble Ni–Fe Catalysts Supported on Five Differently Treated Rice Husk Pyrolysis Carbon Supports, ACS Sustain. Chem. Eng. 6 (7) (2018) 8325–8339.



- [145] A. Adrados, A. Lopez-Uriónabarrenechea, J. Solar, J. Requies, I. De Marco, J.F. Cambra, Upgrading of pyrolysis vapours from biomass carbonization, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 103 (2013) 293–299. doi:10.1016/j.jaap.2013.03.002.
- [146] F. Zhang, N. Wang, L. Yang, M. Li, L. Huang, Ni-Co bimetallic MgO-based catalysts for hydrogen production via steam reforming of acetic acid from bio-oil., *Int J Hydrog. Energy*. 39 (2014) 18688–94.
- [147] J. Chen, M. Wang, S. Wang, X. Li, Hydrogen production via steam reforming of acetic acid over biochar-supported nickel catalysts., *Int J Hydrog. Energy*. 43 (2018) 18160–8.
- [148] K. Bizkarra, J. Bermudez, P. Arcelus-Arrillaga, V. Barrio, J. Cambra, M. Millan, Nickel based monometallic and bimetallic catalysts for synthetic and real bio-oil steam reforming., *Int J Hydrog. Energy*. 43 (2018) 11706–18.
- [149] F. Bimbela, M. Oliva, J. Ruiz, L. Garcia, J. Arauzo, Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based coprecipitated catalysts., *Int J Hydrog. Energy*. 38 (2013) 14476–87.
- [150] M. Limburg, P. Quicker, Disposal of Carbon Fiber Reinforced Polymers – Problems During Recycling and Impacts on Waste Incineration –, (2014).
- [151] J. Ferré, El diseño factorial completo  $2^k$ , Univ. Rovira I Virgili. (2011) 10.7.

**I. Eranskina: Doktorego Tesiarekin lotutako  
patentea, argitalpenak, kongresu desberdinetan  
egindako ekarpenak eta saria**

## **I. Eranskina: Doktorego Tesiarekin lotutako patentea, argitalpenak, kongresu desberdinetan egindako ekarpenak eta saria**

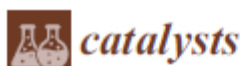
Eranskin honetan Doktorego tesi honekin lotutako patentea, argitalpenak eta nazioarteko hainbat kongresutan egindako ekarpenak bildu dira.

### **⇒ Doktorego tesiarekin lotutako patentea**

<b>Asmatzailea k:</b>	A. Lopez-Uriónabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero, N. Gastelu, A. Hernández, A. Adrados, J. Solar				
<b>Izenburua:</b>	Metodo para el tratamiento de vapores generados en el proceso de recuperación de fibras de carbono de composites por pirólisis				
<b>Eskari-zenbakia:</b>	PCT/ES2016/070107	<b>Lehentasun Herrialdea</b>	Espainia	<b>Lehentasun Data</b>	2015/02/23
<b>Erakunde jabea:</b>	UPV/EHU				
<b>Patente hedapen-herrialdeak</b>	AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR				

## ⇒ Argitaratutako artikulu zientifikoak

<b>Aldizkaria</b>	Catalysts
<b>Izenburua</b>	Thermo-Catalytic Treatment of Vapors in the Recycling Process of Carbon Fiber-Poly (Benzoxazine) Composite Waste by Pyrolysis
<b>Autoreak</b>	Naia Gastelu, Alexander Lopez-Urionabarrenechea*, Jon Solar, Esther Acha, Blanca María Caballero, Félix A. López, Isabel De Marco
<b>Urtea</b>	2018 <b>Bolumena:</b> 8 (11) <b>Orrialdeak:</b> 523-537



Article

## Thermo-Catalytic Treatment of Vapors in the Recycling Process of Carbon Fiber-Poly (Benzoxazine) Composite Waste by Pyrolysis

Naia Gastelu <sup>1</sup>, Alexander Lopez-Urionabarrenechea <sup>1,\*</sup>, Jon Solar <sup>1</sup>, Esther Acha <sup>1</sup>, Blanca María Caballero <sup>1</sup>, Félix A. López <sup>2</sup> and Isabel de Marco <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chemical and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering of Bilbao, University of the Basque Country (UPV/EHU), Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao, Spain; naia.gastelu@ehu.es (N.G.); jon.solar@ehu.es (J.S.); esther.acha@ehu.es (E.A.); blancamaria.caballero@ehu.es (B.M.C.); isabeldemarco@ehu.es (I.d.M.)

<sup>2</sup> National Center for Metallurgical Research (CENIM-CSIC), Av. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain; f.lopez@csic.es

\* Correspondence: alex.lopez@ehu.es; Tel: +34-946-018-245

Received: 28 September 2018; Accepted: 30 October 2018; Published: 6 November 2018



**Abstract:** Recycling carbon fiber from residual carbon fiber reinforced plastics (CFRP) is one of the key aspects of the future in the field of waste management. This work presents the possibility of recovering chemical compounds through the thermo-catalytic treatment of the gases and vapors produced from the decomposition of the polymeric resin that takes place in the recycling of CFRP by pyrolysis. A lab-scale installation consisting of two reactors placed in series has been used for the experiments. In the first reactor, pyrolysis of poly(benzoxazine)-based composite waste has been carried out at 500 °C. In the second reactor, the thermo-catalytic treatment of gases and vapors has been performed at 900 °C in the presence of a commercial and a lab-prepared reforming catalyst. The thermal treatment of gases and vapors leads to a significant reduction in the collected liquids and a H<sub>2</sub>-rich gas fraction. When reforming catalysts are used, the organic fraction of the liquids is virtually eliminated and gas fractions containing more than 50% H<sub>2</sub> in volume are generated. The results obtained show that it is possible to valorize the material content of the polymer resin, which represents an important advance in the recycling of CFRP by pyrolysis.

**Keywords:** CFRP; carbon fiber; recycling; pyrolysis; catalytic reforming; hydrogen production; poly(benzoxazine); composite

### 1. Introduction

The incorporation of carbon fiber reinforced polymers/plastics (CFRP) into the manufacturing of components has been a revolution. CFRP is increasingly being employed in place of conventional materials such as steel, aluminum or non-ferrous alloys, since the physical-chemical properties of CFRP are similar, or even superior, to those of the materials traditionally used in manufacturing, while their weight is much lower [1]. A CFRP is a polymer, usually a thermoset resin, internally reinforced with carbon fiber (CF). Its high performance is due to the presence of CF, which is a material of exceptional characteristics, with very good mechanical, electrical and thermal properties, and at the same time, very low density [2].

Estimates of CF demand calculate that around 60 Mt of this material was consumed in 2015, and according to all predictions, the increase in demand during the next decade is a fact, with figures ranging from 140 Mt by 2020 to 175 Mt by 2025 [3,4]. Such spectacular CF consumption estimations suggests a high potential for CFRP waste generation in the future, as CF is used almost exclusively to

<b>Aldizkaria</b>	Topics in Catalysis		
<b>Izenburua</b>	Evaluation of HZSM-5 Zeolite as Cracking Catalyst for Upgrading the Vapours Generated in the Pyrolysis of an Epoxy-Carbon Fibre Waste Composite		
<b>Autoreak</b>	N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, E. Acha, B. M. Caballero, I. de Marco		
<b>Urtea</b>	2019	<b>Bolumena:</b> 62	<b>Orrialdeak:</b> 479-490

Topics in Catalysis (2019) 62:479–490  
<https://doi.org/10.1007/s11244-019-01152-7>

ORIGINAL PAPER



## Evaluation of HZSM-5 Zeolite as Cracking Catalyst for Upgrading the Vapours Generated in the Pyrolysis of an Epoxy-Carbon Fibre Waste Composite

N. Gastelu<sup>1</sup> · A. Lopez-Urionabarrenechea<sup>1</sup> · E. Acha<sup>1</sup> · B. M. Caballero<sup>1</sup> · I. de Marco<sup>1</sup>

Published online: 28 February 2019  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

### Abstract

In this paper the performance of HZSM-5 zeolite in the thermo-catalytic treatment of the vapours and gases evolved from the pyrolysis of a carbon fibre-epoxy waste composite has been evaluated. The experiments have been carried out in a laboratory-scale installation consisting in a 3.5 L tank reactor, where pyrolysis of the waste happens, and a 0.5 m long tubular reactor placed in series, where the thermo-catalytic treatment of the gases and vapours coming from the tank reactor takes place. The catalytic activity of the zeolite has been studied at 700 and 900 °C, in two different placement configurations and in presence and absence of carrier gas. HZSM-5 zeolite is capable of cracking the organic compounds of the liquid phase, generating a liquid fraction with high proportion of water. In the presence of carrier gas, this catalyst also increases the proportion of H<sub>2</sub> in gases. In general terms the effect of the catalyst is not very noteworthy, probably due to the large molecules that are involved in the process and due to problems of poisoning and deactivation with coke, sulphur and nitrogen compounds. In any case, it has been demonstrated that it is possible to produce a gas fraction with more than 50 vol.% of H<sub>2</sub> in all experiments in which the treatment of gases and vapours is applied.

**Keywords** HZSM-5 zeolite · Pyrolysis · CFRP · Carbon fibre · Recycling · Catalytic cracking

### 1 Introduction

Carbon fibre reinforced polymers (CFRP) are composite materials normally consisting of carbon fibres (CF) within a thermoset polymeric matrix. These materials show very good mechanical, electrical, thermal and chemical properties, and at the same time very low density [1]. Consequently, they are nowadays widely used in the manufacturing of pieces in aerospace, automotive and wind energy industries, and their demand is expected to grow significantly in the next years [2–4]. The increasing use of CFRP has triggered the environmental awareness concerning CFRP waste because at present there is not a cost-competitive valorisation technology for such waste in comparison with incineration, co-incineration or landfilling. This in practice

means that the majority of CFRP waste is nowadays burned or disposed [5, 6].

“CFRP valorisation” is understood to be any technique through which the polymer resin and carbon fibres are separated, in order to reuse the CF in the formulation of new composites. This is mainly because CF is an expensive product, so recovering CF from waste and using them as secondary raw materials can effectively recover the cost of the valorisation process [6, 7]. Today there are three main ways of carrying out the separation of the resin and CF: chemical dissolution of the resin [8–11], thermal decomposition or pyrolysis of the resin [12–14] and resin combustion [15–17]. Among them, both pyrolysis and chemical dissolution are able to generate recovered carbon fibres that retain their modulus of elasticity and up to 90% of tensile strength [18, 19]. On the other hand, a loss of 50–75% of the tensile strength of the fibres has been reported in the resin combustion processes [16, 20]. Consequently, chemical dissolution and pyrolysis are today the unique CFRP waste valorisation processes developed with high technology readiness level (TRL), some of them working at demonstration-commercial scale already [18, 21].

✉ A. Lopez-Urionabarrenechea  
alex.lopez@ehu.es

<sup>1</sup> Chemical and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering of Bilbao, University of the Basque Country (UPV/EHU), Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao, Spain

⇒ **Argitaratzeko bidalitako artikuluko zientifikoak**

---

<b>Aldizkaria</b>	Journal of Cleaner Production
<b>Izenburua</b>	Optimization of pyrolysis-based carbon fiber recycling process
<b>Autoreak</b>	Alexander Lopez-Uriónabarrenechea; Naia Gastelu; Esther Acha; Blanca María Caballero; Ander Orue; Alberto Jiménez-Suárez; Silvia González Prolongo; Isabel de Marco

---

---

<b>Aldizkaria</b>	Waste Management
<b>Izenburua</b>	Novel method for hydrogen production in the recycling process of residual carbon fiber reinforced polymers by pyrolysis: process optimization.
<b>Autoreak</b>	Alexander Lopez-Uriónabarrenechea; Naia Gastelu; Esther Acha; Blanca María Caballero; Isabel de Marco

---

⇒ Argitaratutako artikulu zientifiko-dibulгатiboak

<b>Aldizkaria</b>	RETEMA: Revista Técnica de Medio Ambiente
<b>Izenburua</b>	Reciclado de fibra de carbono por pirólisis: optimización del proceso mediante el tratamiento de los vapores
<b>Autoreak</b>	N. Gastelu, A. Lopez-Uriónabarrenechea, I. de Marco, B. M. Caballero,
<b>Urtea</b>	2017 <b>Bolumena:</b> Especial Reciclaje <b>Orrialdeak:</b> 66-71 2017

86-71 Artículo Reciclado Carbono:Articulos\_09/06/17\_09:12 Página 66



RECICLADO DE FIBRA DE CARBONO POR PIROLISIS: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO MEDIANTE TRATAMIENTO DE LOS VAPORES

## Reciclado de fibra de carbono por pirólisis: optimización del proceso mediante tratamiento de los vapores

N. Gastelu, A. Lopez-Uriónabarrenechea, I. de Marco, B.M Caballero  
Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela de Ingeniería  
Universidad del País Vasco | www.ehu.es

El consumo de materiales compuestos de fibra de carbono (CFRP) es cada vez mayor y se espera que crezca exponencialmente en los próximos años. Estos materiales tienen unas propiedades mecánicas excepcionales, comparables a las de materiales metálicos, con la enorme ventaja de presentar muy bajo peso. Por ello el principal sector de aplicación de los mismos ha sido tradicionalmente el aeronáutico, si bien también se aplica cada vez más en otros sectores como el eólico y el del automóvil. Consecuentemente los residuos de CFRPs se van a incrementar significativamente en los próximos años, y dado que son materiales muy caros, el desarrollo de procesos viables para su reciclado es una necesidad actual. Los CFRPs, al estar compuestos por fibra de carbono y una resina polimérica termoestable, son difíciles de reciclar ya que no se pueden remodelar. La pirólisis (calentamiento en ausencia de oxígeno) es una de las alternativas que resulta más prometedora para el reciclado de CFRPs. En este proceso se consigue la recuperación de las fibras de carbono al descomponerse la resina termoestable generando unos vapores (líquidos y gases), que en los pocos procesos industriales actuales que existen son incinerados y evacuados por chimenea. Los autores de este



artículo, investigadores del Grupo de Investigación Sustainable Process Engineering (SuPrEn) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), han patentado un método de tratamiento de los vapores de pirólisis con el que se consigue generar un gas rico en hidrógeno, gas industrial de gran aplicabilidad y vector energético del futuro, y a la vez se minimiza la cantidad de líquidos generados y se optimiza su calidad, líquidos que de otro modo estarían catalogados como residuos peligrosos, de ahí que en los procesos existentes se opte por la in-

neración de los mismos. Por ello con la aplicación del método de tratamiento de los vapores patentado se conseguiría una mejora significativa del rendimiento económico del proceso de reciclado de CFRPs por pirólisis.

### INTRODUCCIÓN

La fibra de carbono (FC) es un material con altas prestaciones mecánicas, que se destina mayormente a la fabricación de materiales compuestos o composites de fibra de carbono, también co-

⇒ **Kongresu desberdinetan egindako ekarpenak**

<b>Autoreak:</b>	A. López-Uriónabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero, J. Solar, A. Hernández, N. Gastelu, F.A. López.		
<b>Izenburua:</b>	Pyrolysis of waste carbon fiber polymer matrix composites coming from the aerospace industry: a preliminary study		
<b>Kongresua:</b>	4 <sup>th</sup> International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management (CRETE 2014)		
<b>Argitalpena:</b>	Book of abstracts CRETE 2014	<b>Ekarpen-mota:</b>	Ahozkoa
	(ISBN: 978-960-8475-20-5)		
<b>Kokapena:</b>	Chania (Grezia)	<b>Data:</b>	Iraila 2014

## PYROLYSIS OF WASTE CARBON FIBER POLYMER MATRIX COMPOSITES COMING FROM THE AEROSPACE INDUSTRY: A PRELIMINARY STUDY

A. LOPEZ-URIONABARRENECHEA\*, I. DE MARCO\*, B.M. CABALLERO\*, J. SOLAR\*, A. HERNÁNDEZ\*, N. GASTELU\*, F.A. LOPEZ\*\*.

\**Chemical and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering of Bilbao (UPV/EHU), Alameda Urkijo s/n 48013 Bilbao (Spain)*

\*\**Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) CSIC, Spain.*

**SUMMARY:** A waste composite sample consisting on a poly(benzoxacine)-based polymeric matrix reinforced with carbon fibres has been pyrolysed in a lab-scale installation composed of a first 3.5 L batch reactor –where pyrolysis takes place– connected to a second tubular reactor for upgrading pyrolysis vapours. The objective of the experiments is to obtain high added-value products from the volatilization of the polymeric matrix preserving at the same time the mechanical properties of the carbon fibres. The thermal treatment of the pyrolysis vapours gives to a H<sub>2</sub>-rich gaseous fraction and a liquid fraction composed almost by a unique aqueous phase. Working with a nickel-doped HZSM-5 zeolite more than 90 vol% of H<sub>2</sub>+CO+CH<sub>4</sub> can be obtained in the gaseous fraction, while a liquid fraction composed only by water and aniline is also produced.



<b>Autoreak:</b>	A. Lopez-Urionabarrenechea, N. Gastelu, I. de Marco, N. Gonzalez-Blanco, B.M. Caballero, F. A. López		
<b>Izenburua:</b>	Caracterización de fibras de carbono recuperadas por pirólisis y oxidación controlada de materiales compuestos residuales		
<b>Kongresua:</b>	XI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES COMPUESTOS		
<b>Argitalpena:</b>	Actas del XI Congreso Nacional de <b>Ekarpen-mota:</b>	Ahozkoa	
	<i>Materiales Compuestos</i> (ISBN: 978-84-697-0406-6)		
<b>Kokapena:</b>	Madril	<b>Data:</b>	Uztaila 2015

---

## **Caracterización de fibras de carbono recuperadas por pirólisis y oxidación controlada de materiales compuestos residuales**

**A. Lopez-Urionabarrenechea<sup>1</sup>, N. Gastelu<sup>1</sup>, I. de Marco<sup>1</sup>, N. Gonzalez-Blanco<sup>1</sup>, B.M. Caballero<sup>1</sup>, F. A. López<sup>2</sup>**

Dpto de Ingeniería Química y del Medio Ambiente (UPV/EHU), España.  
Dpto de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales (CSIC), España.

### **RESUMEN**

El objetivo del presente trabajo es la caracterización química y morfológica de las fibras de carbono recuperadas de un *pre-preg* caducado, compuesto por fibras de carbono y una resina de polibenzoxacina. Las fibras de carbono se han recuperado a través de un método secuencial de pirólisis y oxidación controlada. La oxidación debe ser cuidadosamente controlada para evitar el deterioro de las fibras de carbono. Por ello, se ha analizado la influencia del caudal de aire y del contacto muestra-aire. Las fibras de carbono recuperadas se han caracterizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar su morfología, y por análisis elemental (CHNS) para determinar sus propiedades químicas. Los resultados permiten concluir que pueden obtenerse fibras de carbono limpias que conservan sus propiedades morfológicas por pirólisis y oxidación controlada de *pre-pregs* caducados.

**PALABRAS CLAVE:** Fibra de carbono, composite, CFRP, reciclado, pirólisis.

**Autoreak:** N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, N. Gonzalez-Blanco, B.M. Caballero, I. de Marco, X. Larrañaga-Etxabe, A. Adrados  
**Izenburua:** Recovery of carbon fibers from waste composites: determination of carbon fiber content  
**Kongresua:** 6<sup>th</sup> International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation  
**Argitalpena:** Proceedings: ISBN: 979-10-91526-05      **Ekarpen-mota:** Posterra  
**Kokapena:** Albi (Frantzia)      **Data:** Maiatza, 2016

## RECOVERY OF CARBON FIBERS FROM WASTE COMPOSITES: DETERMINATION OF CARBON FIBER CONTENT

Universidad del País Vasco  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Bilbao

N. Gastelu\*, A. Lopez-Urionabarrenechea, N. Gonzalez-Blanco, B.M. Caballero, I. de Marco, X. Larrañaga-Etxabe and A. Adrados  
Chemical and Environmental Engineering Department, School of Engineering of Bilbao (UPV/EHU), Avda. Uroquijo s/n, 48940 Leizor, SPAIN  
e-mail: nola.gastelu@ehu.es

### OBJECTIVE

Establishing a general method to determine the carbon fiber (CF) content of Carbon Fiber Reinforced Polymers (CFRP) using different thermo-gravimetric conditions. An ASTM method has been taken as reference.

### MATERIALS AND METHODS

Two methods for CF quantification have been compared using an Epoxy CFRP: acid digestion versus thermo-gravimetric determination.

Thermo-gravimetric analyses have been done using a **MettlerToledo TGA/SDTA851 analyzer**      The acid digestion has been carried out following the **ASTM D3171-76 Standard Test Methods for Fiber Content of resin-matrix composites by digestion**

**Table 1. Different analysis conditions.**

Parameters	1	2	3	4	5	6
Temperature (°C)	450	500	500	500	900	900
Heating rate (°C/min)	20	20	20	3	10	5
Atmosphere gas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Air	N <sub>2</sub>
t <sub>isotherm</sub> (min)	30	30	30	0	0	0
Temperature (°C)	450	500	500	500	900	900
Heating rate (°C/min)	0	0	0	-10	0	0
Atmosphere gas	Air	Air	Air	Air	Air	Air
t <sub>isotherm</sub> (min)	20	20	45	45	30	15

**Analysis procedure:**

1. Weight each specimen, at least 0.30 g.
2. Place the specimen into a beaker and add 25 ml of 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
3. Heat the beaker with the specimen on a hot plate until the solution becomes dark.
4. Add 25 ml of 50 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution dropwise down the side of the beaker.
5. Continue heating until the dark solution becomes transparent.
6. Filter the recovered CF and weight it.

Fig. 1. ASTM D3171 analysis images.

### RESULTS AND DISCUSSION

**MettlerToledo TGA/SDTA851 analyzer**

**ASTM D3171**

CF content determined by acid digestion: **53 wt %**  
 -This result was corroborated by SEM (Scanning electron microscopy) microscopy (Fig. 2).  
 -Total elimination of the resin was achieved.

Fig. 2. SEM Carbon Fibers without matrix.

**1 Influence of Temperature**

**2 Influence of 1st stage isotherm duration**

**3 Influence of 2nd stage isotherm duration**

**4 Influence of 2nd stage temperature**

**5 2nd stage temperature optimization**

**6 Optimal procedure**

### CONCLUSIONS

1. A general method to determine the CF content of CFRP using a thermo-gravimetric procedure has been established.
2. It has been proved that a 2 stage procedure is required to determine the CF content of CFRP.
3. The 2<sup>nd</sup> stage must be carried out in a oxidative atmosphere.
4. The increase of the 1<sup>st</sup> stage temperature leads to higher weight losses.
5. The duration of the 1<sup>st</sup> stage isotherm does not affect the weight loss.
6. The duration of the 2<sup>nd</sup> stage isotherm does not affect the weight loss.
7. The use of high temperatures in the 2<sup>nd</sup> stage leads to further weight loss.
8. The exact weight loss, equivalent to that of the acid digestion, was achieved using 10°C/min heating rate to 650 °C in N<sub>2</sub> atmosphere and a 15 minutes isotherm at that temperature with air.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Ministry of Economy and Competitiveness (CIT2015-48807-C3-1-4), the University of the Basque Country (UPV/EHU) (PPM 13/11) and the Basque Country Government (Ayudas Nuevas y Renovaciones para el Programa Predoctoral de Formación de Personal Investigador No Doctor correspondiente al curso 2015-2016), for financial assistance for this work.

<b>Autoreak:</b>	N. Gastelu, A. López-Uriónabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero		
<b>Izenburua:</b>	Reciclado de diferentes residuos de materiales compuestos de fibra de carbono		
<b>Kongresua:</b>	XIV. Congreso Nacional de Materiales		
<b>Argitalpena:</b>	<b>Ekarpen-mota:</b>	Ahozkoa	
<b>Kokapena:</b>	Xixon	<b>Data:</b>	Ekaina, 2016

---

## **Reciclado de diferentes residuos de materiales compuestos de fibra de carbono**

N. Gastelu\*, A. López-Uriónabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero

*Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao (UPV/EHU), Bilbao*

\*e.mail: [naia.gastelu@ehu.eus](mailto:naia.gastelu@ehu.eus)

El consumo de fibra de carbono (FC) crece de forma exponencial, principalmente para la fabricación de materiales compuestos de fibra de carbono (CFRP) (Holmes, 2014). Como consecuencia del alto y creciente consumo de CFRP se generan grandes cantidades de residuos de estos materiales, tanto durante su producción como al finalizar la vida útil de cada pieza o producto. Uno de los residuos producidos en la fabricación de piezas de CFRP son los pre-pregs, fibras de carbono pre-impregnadas con una resina polimérica parcialmente curada. Este residuo, además de producirse en altas cantidades en ciertos procesos de producción, se puede catalogar como residuo peligroso según la Lista Europea de Residuos (LER 080409\*), debido al carácter orgánico de la resina y al hecho de que esta resina se encuentre parcialmente curada (con posibilidad de incorporarse al medio). Actualmente este residuo es inertizado por curado térmico pero parece necesario plantear un tratamiento para recuperar las FC, tanto para dar solución a la generación de residuos de este tipo, como para alimentar la demanda de un producto caro como son las FC. Los autores realizan un tratamiento térmico a los CFRP residuales en el cual, además de obtener las FC, también se obtienen productos químicos de alto valor añadido.

**Autoreak:** N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, X. Larrañaga, M. Lecue, E. Acha, A. Adrados  
**Izenburua:** Karbono-zuntzaren birziklapena konposite-hondakinetatik: prozesuko kostuen aurreztea  
**Kongresua:** Materialen Zientzia eta Teknologia III. Kongresua  
**Argitalpena:** **Ekarpen-mota:** Posterra  
**Kokapena:** Markina-Xemein **Data:** Uztaila, 2016

## KARBONO-ZUNTZAREN BIRZIKLAPENA KONPOSITE-HONDAKINETATIK: PROZESUKO KOSTUEN AURREZTEA

Investigación del Estado Sólido  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Bilbao

Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko Unibertsitatea

N. Gastelu\*, A. Lopez-Urionabarrenechea, X. Larrañaga, M. Lecue, E. Acha, A. Adrados  
 Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila, Bilboko Ingeniaritza Eskola (UPV/EHU) Urkixo Zumarkalea zkg., 48013 Bilbao  
 e-mail: [naia.gastelu@ehu.es](mailto:naia.gastelu@ehu.es)

---

**HELBURUA:** Prozesuaren bideragarritasun tekniko ez ezik, bideragarritasun ekonomikoa ere lortzea.

### Bideragarritasun soziala

Karbono zuntzaren konpositeen (CFRP) erabilera gero eta handiagoa da, industria aeronautikoan banan-ban kontsumitzaile handienetarikoa.

1. Irudiko irudiak 2010-2014ko CFPRren erabilera erakusten ditu, eta 2015eko CFPRren erabilera erakusten du. Irudiak 2015eko CFPRren erabilera erakusten du. Irudiak 2015eko CFPRren erabilera erakusten du.

### Bideragarritasun tekniko

**Azalpena:** Bero bidezko materia organikoaren deskonposizioa da ingurune ez-oxidatzailean.

**Materiaia:** Industria aeronautikoko CFRP azuminpragatua, EPOXI matxize polimerikoduna.

**Prozesu-parametroak:**

Parametroak	Baliokak
Tanplakuntzaren tenperatura (°C)	500
Geruza-erabatzearen tenperatura (°C/min)	3
Leheneko (TR)	30
Erabatzearen gasa	N <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> eraria (ml/min): 20°C, 1 litro	1000

\* Lantzeren kontrola erabiliz.

1. Irudiko irudiak 2010-2014ko CFPRren erabilera erakusten ditu, eta 2015eko CFPRren erabilera erakusten du. Irudiak 2015eko CFPRren erabilera erakusten du. Irudiak 2015eko CFPRren erabilera erakusten du.

**Emaitza**  
 KZ Berreskuratua eta balo erantsi altuko gasak

### Bideragarritasun ekonomikoa?

\* Birziklapen prozesua ekonomikoki ere bideragarria izateko, teknikioki ezarritako parametroak optimizatu behar dira.  
 \* Erabatzearen gasa (N<sub>2</sub>) gutxi edo kendu.  
 \* t: irratia [min] kendu

Parametroak/baliokak	1. irratia (min) kendu	2. irratia (min) kendu	3. irratia (min) kendu	4. irratia (min) kendu
1. irratia (min) kendu	10	15	20	25
Geruza-erabatzearen tenperatura (°C/min)	3	3	3	3
Leheneko (TR)	30	30	30	30

#### Emaitzak

**Pirólisi-erendimenduak (Pisue %)**

**Gasen konposizioa (Bol. %)**

#### ONDORIOAK

- Prozesua ekonomikoki bideragarriagoa izatea lortu da.
- Lau saiakuntzetan lortutako solido erendimenduak oso antzekoak dira. Hortaz, KZ berreskuratua datuteleia erabilteko saiakuntza gutxieta.
- Gasen konposizioari dagokionez, N<sub>2</sub> gutxi edo ezar ez erabilteko saiakuntzetan, H<sub>2</sub> gehiago lortu da haineko saiakuntza bako.
- Prozesu merkean, hau da, 4. irratia ere, gas-konposizio oso baliagarria lortu da: % 53.7 H<sub>2</sub>, % 73.2 H<sub>2</sub>+CO eta % 91.0 H<sub>2</sub>+CO+CH<sub>4</sub>.

### Eskerrak

Egileek Lehiakortasun eta Ekonomia Ministerioari (CTM2013-48887-C2-1-R), Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) (PPM 12/11) eta Eusko Jaurlaritzari (2015-2016 ikasturtean doktoreak ez diren ikertzaileak prestatzeko Doktoratu Aurreko Programako laguntza) eskerrak eman nahi dizkie.

<b>Autoreak:</b>	N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero		
<b>Izenburua:</b>	Recycling carbon fibre composites waste from the aerospace industry by thermal treatment		
<b>Kongresua:</b>	<i>5<sup>th</sup> International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management (CRETE 2016)</i>		
<b>Argitalpena:</b>	Book of abstracts (ISBN 978-960-8475-24-3)	<b>Ekarpen-mota:</b>	Ahozkoa
<b>Kokapena:</b>	Chania (Grezia)	<b>Data:</b>	Iraila 2016

---

## RECYCLING CARBON FIBRE COMPOSITES WASTE FROM THE AEROSPACE INDUSTRY by THERMAL TREATMENT

N. GASTELU\*, A. LOPEZ-URIONABARRENECHEA, I. DE MARCO, B.M. CABALLERO

*\* Chemical and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering of Bilbao (UPV/EHU), Alameda Urkijo s/n 48013 Bilbao (Spain)*

*Key words: CFRP, composite, carbon fibres, pyrolysis, recycling.*

**SUMMARY:** The present study is focused on determining the possibility of recovering high quality products (carbon fibres, liquids and gases) from an epoxy out-of-date pre-preg waste in paper containing bobbins (as it is commonly generated in industry) by pyrolysis. The objective is to avoid the additional costs which a pretreatment step (to remove the paper) would involve. Therefore, three different experiments have been carried out using these different samples: CFRP sample alone, paper sheet alone and the whole pre-preg (CFRP + paper). In each experiment 100 g of the three different samples have been placed in a laboratory scale installation equipped with two reactors (pyrolysis reactor and vapours treatment reactor) connected in series and a condensation section for the separation of liquids. The experimental conditions used in the pyrolysis reactor were: pyrolysis temperature 500 °C, dwell time 30 min and heating rate 3 °C min<sup>-1</sup>. In the second reactor the vapours evolving from the pyrolysis reactor are further treated. The pyrolysis vapours are swept out of the reactors by a N<sub>2</sub> flow (1 L min<sup>-1</sup>) to a series of gas-liquid separators cooled by running water. Analyzing the results obtained in the experiments, it can be seen that it is feasible to recover CFs from real out-of-date pre-preg bobbins coming from the manufacturing processes of the aerospace industry and at the same time, to obtain high added value gases with high hydrogen content (34.9 vol.%).

---

<b>Autoreak:</b>	N. Gastelu, E. Acha, C. Martínez, A. Lopez-Uriónabarrenechea, I. de Marco.		
<b>Izenburua:</b>	Optimización termo-catalítica de los vapores de la pirólisis de composites residuales de fibra de carbono de la industria aeronáutica		
<b>Kongresua:</b>	<i>VII Simposio Iberoamericano en Ingeniería de Residuos (REDISA)</i>		
<b>Argitalpena:</b>	Libro de actas. ISBN: 978-84-697-3824-	<b>Ekarpen-mota:</b>	Ahozkoa
	5		
<b>Kokapena:</b>	Santander	<b>Data:</b>	Ekaina 2017

---



VII Simposio Iberoamericano  
en Ingeniería de Residuos  
Hacia una economía circular

## OPTIMIZACIÓN TERMO-CATALÍTICA DE LOS VAPORES DE LA PIRÓLISIS DE COMPOSITOS RESIDUALES DE FIBRA DE CARBONO DE LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

Gastelu, Naia; Acha, Esther ; Martínez, Cristina; Lopez-Uriónabarrenechea, Alexander; de Marco, Isabel  
Sustainable PROCESS ENgineering (SUPREN), Escuela de Ingeniería de Bilbao, Universidad del País Vasco (UPV/EHU),  
Alameda Urquijo s/n, 48013 Bilbao, España, [naia.gastelu@ehu.eus](mailto:naia.gastelu@ehu.eus)

### Resumen

En este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos en ensayos llevados a cabo para recuperar la fibra de carbono del pre-preg residual proveniente de la industria aeronáutica optimizando los subproductos generados en este proceso. Para ello, se han diseñado cuatro ensayos de pirólisis, que se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de 3,5 L a 500°C. Con el objetivo de tratar los vapores generados en la pirólisis se ha conectado a continuación un reactor donde se han realizado diferentes tratamientos térmicos y tratamientos termo-catalíticos para ver su influencia en la composición y cantidad de subproductos generados (gas y líquido). A la vista de los resultados obtenidos en el ensayo E4, se ha comprobado que es posible tratar los vapores a menor temperatura en presencia de catalizador, reduciendo el coste energético y produciendo además una mayor cantidad de un producto de interés, el hidrógeno. Así, se han conseguido recuperar fibras de carbono limpias, obtener una fracción líquida mínima y unos gases ricos en hidrógeno (93,1% vol.). Por lo tanto, se ha visto que además de ser un proceso técnicamente viable, se ha conseguido dar un paso más hacia su viabilidad económica.

**Palabras clave:** *reciclado, fibra de carbono, composites, pirólisis, optimización catalítica de vapores*

---

<b>Autoreak:</b>	A. Lopez-Uriónabarrenechea, N. Gastelu, E. Acha, B.M. Caballero, J. Alonso-Losada, I. de Marco		
<b>Izenburua:</b>	Beneficio económico y energético de un método de tratamiento de vapores en el reciclado de residuos de fibra de carbono por pirolisis		
<b>Kongresua:</b>	XII Congreso Nacional de Materiales Compuestos (MATCOMP 2017)		
<b>Argitalpena:</b>	<b>Ekarpen-mota:</b>	Ahozkoa	
<b>Kokapena:</b>	Donostia	<b>Data:</b>	Ekaina, 2017

---



A. Lopez-Uriónabarrenechea, N. Gastelu, E. Acha, B.M. Caballero, J. Alonso-Losada, I. de Marco



Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela de Ingeniería (UPV/EHU), Bilbao, 48013, España

## Beneficio económico y energético de un método de tratamiento de vapores en el reciclado de residuos de fibra de carbono por pirolisis

### RESUMEN



Historia del artículo:  
Recibido 28 de Junio 2016  
En la versión revisada 24 de Septiembre 2016  
Aceptado 3 January 2017  
Accesible online 23 de Enero 2017

Keywords:  
Fibra de carbono  
Reciclado  
Materiales compuestos  
Pirolisis

La creciente utilización de materiales compuestos de fibras de carbono en la industria conlleva la generación de grandes cantidades de este tipo de residuos. Esta tendencia ha incentivado en los últimos años la investigación de diferentes alternativas de reciclaje de estos residuos con el objetivo de recuperar las fibras de carbono, material de alto valor económico específico. De entre estas alternativas, la pirolisis es la única que ha llegado a desarrollarse a escala comercial. Este proceso consiste en calentar el residuo en atmósfera inerte o pobre en oxígeno, provocando la descomposición de la resina polimérica del material y permitiendo la recuperación de las fibras de carbono. La resina se descompone en vapores orgánicos, que habitualmente son incinerados y evacuados por chimenea.

El objetivo de este artículo es presentar el beneficio económico y energético de un método de tratamiento de los vapores de la descomposición de la resina, a través del cual se pueden obtener productos químicos de valor, evitando la incineración y emisión de gases. Mediante la aplicación de este método, recientemente patentado, se puede obtener un gas con un contenido energético superior al de los vapores sin tratar y con un elevado contenido en hidrógeno, que podría separarse y comercializarse, lo que aumentaría en 6 veces el valor económico de esta fracción gaseosa en comparación con el valor de esos mismos vapores sin tratar.

**Autoreak:** N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, E. Acha, C. Martínez, I. de Marco  
**Izenburua:** Upgrading of pyrolysis vapours from the recycling of carbon fibre composites waste coming from the aerospace industry  
**Kongresua:** 9<sup>th</sup> International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (ISFR 2015)  
**Argitalpena:** Book of Abstracts. ISBN: 978-80-248-4057-4  
**Ekarpen-mota:** Posterra  
**Kokapena:** Ostrava (Txekiar Errepublika) **Data:** Uztaila, 2017

## UPGRADING OF PYROLYSIS VAPOURS FROM THE RECYCLING OF CARBON FIBRE COMPOSITES WASTE COMING FROM THE AEROSPACE INDUSTRY

N. Gastelu\*, A. Lopez-Urionabarrenechea, E. Acha, C. Martínez and I. de Marco  
 Chemical and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering of Bilbao, University of the Basque Country (UPV/EHU)  
 Alameda Urkijo s/n 48013 Bilbao, Spain  
 \*e-mail: maia.gastelu@ehu.es

### Social Problem

Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRP) demand will total 175,000 t by 2025





Figure 1. Waste from the aerospace industry: (a) End CFRP Waste, (b) Pre-preg CFRP Waste and (c) Scrap CFRP Waste.

### Different solutions


**Material**  
Real CFRP pre-preg waste, from manufacturing processes of an aerospace company.

#### 1<sup>st</sup> Alternative



Pyrolysis

#### 2<sup>nd</sup> Alternative



Pyrolysis  
Vapours treatment\*

\* International Patent: WO2016/133159 A1

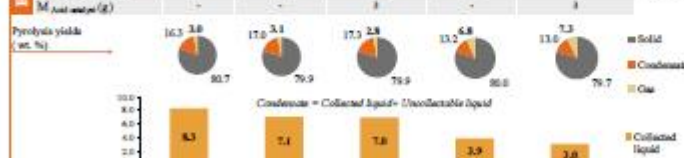
**Objectives**

- (1) To Recover CF
- (2) To Enhance the gas yield to the detriment of the liquids production
- (3) To Optimise the gas composition to achieve high quality gases like H<sub>2</sub>

### Results

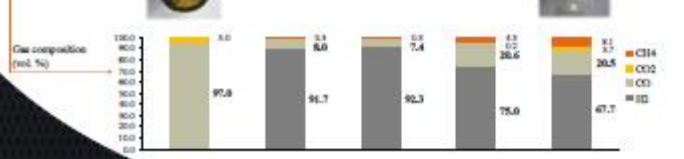
Experiments	No vapours treatment		Thermal vapours treatment		Thermo-catalytic vapours treatment	
	T1	T2	T1	T2	T1	T2
T <sub>pyrolysis</sub> (°C)	500					
Heating rate (°C min <sup>-1</sup> )	3					
T <sub>vapours treatment</sub> (°C)	-	-	T1	T2	T1	T2
M <sub>acid catalyst</sub> (g)	-	-	3	-	3	-

**Pyrolysis yields (wt. %)**



Condensate = Collected liquid + Decolourable liquid


**Gas composition (mol. %)**



### Conclusions

1. Carrying out a Pyrolysis Vapours thermal treatment is necessary to:
  1. reduce the quantity of the liquids
  2. obtain higher gases yields
  3. achieve high added value gases with high hydrogen content.
2. The presence of the acid catalyst is not useful to enhance the above results.

Did you like it?






Save it!

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Ministry of Economy and Competitiveness (CTM2013-48807-C1-1-R), the University of the Basque Country (UPV/EHU) (PPM 12/11) and the Basque Country Government (Ayudas Nuevas y Renovaciones para el Programa Profesional de Formación de Personal Investigador No Doctor correspondiente al curso 2015-2016), for financial assistance for this work.



**Autoreak:** N. Gastelu, A. Lopez-Uriónabarrenechea, B.M. Caballero, J. Solar, I. de Marco.  
**Izenburua:** Recovering clean carbon fibres from CFRP waste by pyrolysis and oxidation: optimization of operating conditions  
**Kongresua:** 22<sup>nd</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis  
**Argitalpena:** - **Ekarpen-mota:** Posterra  
**Kokapena:** Kyoto (Japonia) **Data:** Ekaina, 2018

## RECOVERING CLEAN CARBON FIBRES FROM CFRP WASTE BY PYROLYSIS AND OXIDATION: OPTIMIZATION OF OPERATING CONDITIONS


N. Gastelu\*, A. Lopez-Uriónabarrenechea, B.M. Caballero, J. Solar, I. de Marco.  
 \* corresponding author : [naia.gastelu@ehu.es](mailto:naia.gastelu@ehu.es)  
 Chemical and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering of Bilbao (UPV/EHU)  
 Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao (Spain)

### OBJECTIVES

The objective of this work is to determine the best operating conditions of the mild oxidation treatment with the aim of recovering clean carbon fibres for re-manufacturing new composite materials, and at the same time defining the most energetically sustainable process.


### MATERIALS & METHODS

**Materials**



Carbon Fibre Reinforced Polymer (CFRP) pre-preg Waste: 37.0 wt.% Epoxy and 63.0 wt.% Carbon Fibre (CF)

**Pilot plant**

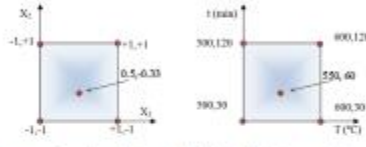


**Pyrolysis**  
 T= 500 °C;  
 3°C/min  
 Pyrolysis vapours treatment\*  
\* International Patent: WCO216/135359 A1

**Mild oxidation treatment to recover clean carbon fibres**  
 T= 7 (x=7)

→ H<sub>2</sub> and

**Theory of the design of experiments: Mild oxidation experiments**



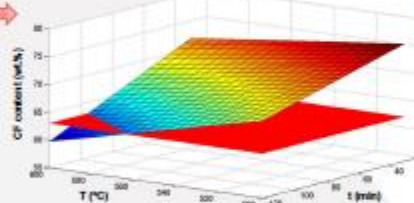
Experimental domain for 2<sup>2</sup> factorial design: coded variables (left) and real variables (right).

### RESULTS

**Treatment Solid Yields (wt. %)**

T (°C)	500	550	600
t (min)			
30	74.5	-	70.4
80	-	74.7	-
120	68.2	-	59.1

**Surface Response Methodology**



Intersection between three-dimensional response surface and the initial content of CF (red surface).

**Intersection**

$$y = 69.1196 - 3.375 x_1 - 4.8065 x_2 - 1.175 x_1 x_2$$

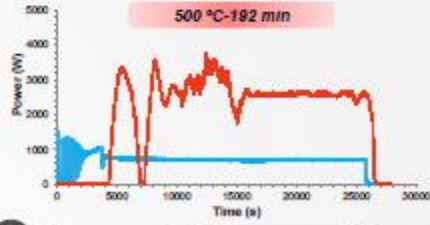
where,

$$x_1 = \frac{(T - (T_{min} + T_{max})/2)}{(T_{max} - (T_{min} + T_{max})/2)}, x_2 = \frac{(t - (t_{min} + t_{max})/2)}{(t_{max} - (t_{min} + t_{max})/2)}$$

**Mild oxidation best operating conditions**  
 T=500 °C → t= 192 min  
 T=600 °C → t= 96 min

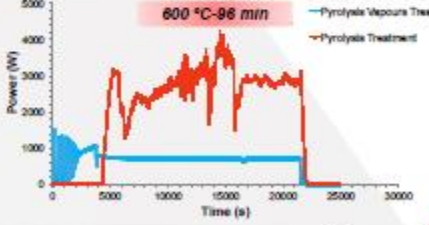
**Pyrolysis + Oxidation Energy Consumption Study**

**500 °C-192 min**



Energy consumption (kWh): 20.8

**600 °C-96 min**



Energy consumption (kWh): 17.8


**CONCLUSIONS**

It has been concluded that 600 °C and 96 minutes are the optimal values to ensure that the energy consumption of the recovery process of clean carbon fibres from CFRP waste is minimal.

**ACKNOWLEDGEMENTS**


The authors thank the Ministry of Economy and Competitiveness (CTM2013-48887-C2-1-R), the University of the Basque Country (UPV/EHU) (PPM 12/11) and the Basque Country Government (Ayudas Nuevas y Renovaciones para el Programa Predoctoral de Formación de Personal Investigador No Doctor correspondiente al curso 2015-2016), for financial assistance for this work.

Did you like it?




Save it!


**Autoreak:** Naia Gastelu, Alexander Lopez-Urionabarrenechea, Alberto Suárez-Jiménez, Silvia G. Prolongo, Isabel de Marco  
**Izenburua:** Characterisation of recovered clean carbon fibres from CFRP waste by pyrolysis and oxidation  
**Kongresua:** XV. Congreso Nacional de Materiales  
**Argitalpena:** **Ekarpen-mota:** Posterra  
**Kokapena:** Salamanca **Data:** Uztaila, 2018



Universidad del País Vasco  
Facultad de Ingenieros y Arquitectos



XV Congreso Nacional de MATERIALES  
Iberian Meeting on MATERIALS SCIENCE



UNIVERSITY OF THE BASQUE COUNTRY

## CHARACTERISATION OF RECOVERED CLEAN CARBON FIBRES FROM CFRP WASTE BY PYROLYSIS AND OXIDATION


Naia Gastelu\*, Alexander Lopez-Urionabarrenechea\*, Alberto Suárez-Jiménez<sup>b</sup>, Silvia G. Prolongo<sup>b</sup>, Isabel de Marco\*  
 \* corresponding author : naia.gastelu@ehu.es  
<sup>a</sup> Chemical and Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering of Bilbao (UPV/EHU)  
 Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao (Spain)  
<sup>b</sup> Materials Science and Engineering Area, University Rey Juan Carlos.  
 C/Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Spain)

### OBJECTIVES

The objective of this work is to study the reusability of carbon fibres by pyrolysis and oxidation of CFRP waste. For this to be possible, the flexural modulus, electrical conductivity and interlaminar shear strength of a CFRP made of recycled carbon fibres is compared with those of the original CFRP. Additionally, virgin and recovered carbon fibres are compared by X-ray diffraction and SEM. The results are used to determine the best operating conditions of the mild oxidation treatment.

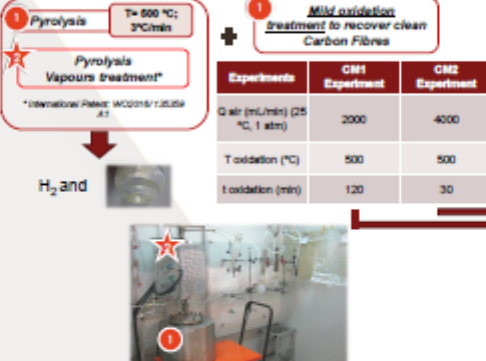
### MATERIALS & METHODS

**Materials**



Cured Carbon Fibre Reinforced Polymer (CFRP) manufactured using Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding Technique:  
 Dimensions: 120 mm x 180 mm x 4 mm  
 Resin: Araldite LY 556  
 Hardener: KD 3473  
 Carbon Fibre: AS4C 3K 5 Hexmesh  
 Samples name: **CM1** and **CM2**

**CFRP Recycling Process**



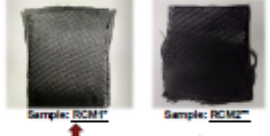
**Pyrolysis** T= 500 °C; 3°C/min  
 Pyrolysis Vapours treatment\*  
 \*International Patent: WO2015/126259

**Mild oxidation treatment** to recover clean Carbon Fibres

Experiments	CM1 Experiment	CM2 Experiment
Q air (mL/min) (25 °C, 1 atm)	2000	4000
T oxidation (°C)	500	500
t oxidation (min)	120	30

**Re-manufacturing new composite materials**

Using Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding (VARTM) fabrication technique

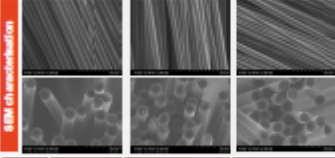


Sample: **RCM1\***      Sample: **RCM2\*\***

\*Re-manufactured Composite Material 1  
 \*\*Re-manufactured Composite Material 2

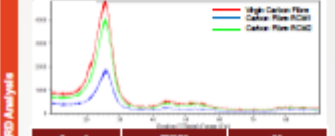
### RESULTS

**Carbon Fibre Characterisation**



SEM (5k magnification)

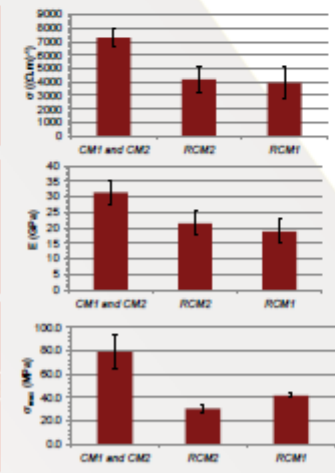
Sample	Virgin Carbon Fibre	RCM1-Carbon Fibre	RCM2-Carbon Fibre
Diameter (µm)	7.25 ± 0.34	7.08 ± 0.14	7.15 ± 0.19



XRD Analysis

Sample	FWHM	2θ
Virgin Carbon Fibre	4.6754	25.5301
Carbon Fibre RCM1	4.5911	25.9785
Carbon Fibre RCM2	4.3406	25.8236

**CFRP Characterisation**



**Electrical Conductivity** (σ (Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>))

**Flexural Modulus** (E (GPa))

**Interlaminar Shear Strength (ILSS) (MPa)**

**Composite materials composition**

Sample	Carbon Fibre (wt.%)	Matrix (wt.%)	Carbon Fibre (vol.%)	Matrix (vol.%)
CM1	65.8	34.2	55.3	44.7
CM2	70.3	29.7	60.4	39.6
RCM1	67.3	32.7	57.0	43.0
RCM2	65.3	34.7	54.8	45.2

### CONCLUSIONS

It has been concluded that:

- Recycled fibres (Carbon Fibre-RCM1 and Carbon Fibre-RCM2) have not undergone a significant decrease in the diameter.
- Taking into account the FWHM values, it is concluded that CM1 Experiment is the most detrimental to the Carbon Fibre.
- Regarding the Electrical Conductivity and the Flexural Modulus values, it is concluded that CM1 Experiment is the most detrimental to re-manufactured Carbon Fibre Composite Materials.
- Taking into account the Interlaminar Shear Strength values it is concluded that CM2 Experiment is the most detrimental to re-manufactured Carbon Fibre Composite Materials.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Ministry of Economy and Competitiveness (CTM2013-45887-C2-1-R), the University of the Basque Country (UPV/EHU) (PPM 12/11) and the Basque Country Government (Ayudas Nuevas y Renovaciones para el Programa Predoctoral de Formación de Personal Investigador No Doctor correspondiente al curso 2015-2016), for financial assistance for this work.

<b>Autoreak:</b>	J. Solar , N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, E. Acha, B. M. Caballero, I. de Marco	<b>Ekarpen-mota:</b>	Aurkezpena
<b>Izenburua:</b>	Thermo-catalytic upgrading of pyrolysis vapours from the recycling of carbon fibre composites waste	<b>Data:</b>	Uztaila, 2018
<b>Kongresua:</b>	<i>4th International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistr</i>		
<b>Argitalpena:</b>			
<b>Kokapena:</b>	Bilbao		

---



## **Thermo-catalytic upgrading of pyrolysis vapours from the recycling of carbon fibre composites waste**

N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, E. Acha, J. Solar, B. M. Caballero, I. de Marco  
*Chemical and Environmental Engineering Department  
Faculty of Engineering of Bilbao (UPV/EHU)  
Plaza Ingeniero Torres Quevedo 1, 48013 Bilbao (Spain)*

### **Introduction**

Carbon Fibre Reinforced Polymers (CFRP) are increasingly used in several industries (e.g., energy, aerospace, and automotive industries) to replace more typical materials (steel, aluminium, alloys...), by virtue of their low density and high mechanical performance [1,2]. Due to the high and growing consumption of CFRP, at present, there is a high and increasing generation of CFRP waste during its production and at the end-of-life of each piece or product. Recycling CFRP carries threefold benefits: prevention of waste production, generation of a fibre supply to feed future CFRP demand and reduction of the environmental impact that the traditional CF production way entails [1]. Among the alternatives to recycle CFRP waste, pyrolysis is the only one running at commercial scale nowa days. In the pyrolysis process (heating in inert atmosphere), the thermoset resin is decomposed generating gases and liquids, while the carbon fibres are left unaltered and free of the resin in which were embedded. Previous works have proved that it is technically feasible to recover clean CFs using pyrolysis treatment [3]. However, the composition of the by-products obtained in this process (liquids and gases) is not very attractive with a view to using them in industry [4,5]. The objective of this work is to study the influence of a thermo-catalytic treatment of the pyrolysis vapours in order to eliminate pyrolysis liquids and obtain high added value gases.

⇒ **Kongresuetan lortutako sariak**

<b>Sari-mota</b>	Poster ekarpen onenaren saria		
<b>Autoreak:</b>	N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, X. Larrañaga, M. Lecue, E. Acha, A. Adrados		
<b>Izenburua:</b>	Karbono-zuntzaren birziklapena konposite-hondakinetatik: prozesuko kostuen aurrezte		
<b>Kongresua:</b>	Materialen Zientzia eta Teknologia III. Kongresua		
<b>Kokapena:</b>	Markina-Xemein	<b>Data:</b>	Uztaila, 2016



Agiri honen bidez

2016-ko uztailaren 5 eta 6 Markina-Xemeinen Materialen Zientzia eta Teknologia III kongresukoan Batzorde zientifikoak

Karbono zuntzaren birziklapena konposite hondakinetatik prozesuko kostuen aurrezte

N. Gasteluk aurkeztuta

Poster onena aukeratu duela ziurtatzen dut.



Batzorde zientifikoaren izenean

