

Recuperación de fibras de carbono de materiales compuestos termofijos con agua y alcohol bencílico en estados subcríticos y supercríticos

Rodolfo Morales Ibarra^A, Mitsuru Sasaki^{B,C}, Motonobu Goto^D, Armando T. Quitain^B, Saida Mayela García Montes^A

^A Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME, Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales

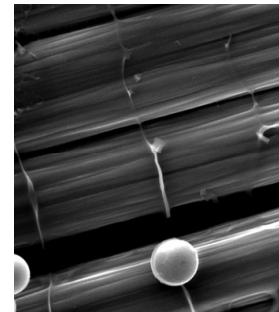
^B Kumamoto University, Japan, Graduate School of Science and Technology

^C Kumamoto University, Japan, Bioelectronics Research Center

^D Nagoya University Department of Chemical Engineering

^E CIIDIT, UANL

rodolfomoralesibarra@hotmail.com



RESUMEN

En este trabajo se utilizó agua y alcohol bencílico en condiciones subcríticas y supercríticas para recuperar fibras de carbono de materiales compuestos para su reutilización potencial en componentes de alto desempeño. Los parámetros experimentales fueron la temperatura y el tiempo para la reacción de descomposición. Los métodos fueron evaluados por el índice de descomposición de la resina epóxica, que alcanzó hasta 89.1% y 93.7% con agua supercrítica y alcohol bencílico supercrítico, respectivamente. Las muestras fueron caracterizadas mediante microscopía de barrido de electrones (SEM, Scanning Electron Microscopy), que mostró fibras de carbono recuperadas limpiamente.

PALABRAS CLAVE

Reciclaje, Fibras de Carbono, Fluidos Subcríticos, Fluidos Supercríticos.

ABSTRACT

Benzyl alcohol and water in subcritical and supercritical conditions were used in this work for recovering carbon fibers from composite materials aimed to their potential reuse in high performance components. The reaction temperatures and decomposition times were the experimental parameters. The methods were evaluated by the decomposition rate of epoxy resin, which reached up to 89.1% and 93.7% with supercritical water and supercritical benzyl alcohol, respectively. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), that showed cleanly recovered carbon fibers.

KEYWORDS

Recycling; Carbon Fiber; Subcritical Fluids; Supercritical Fluids.

INTRODUCCIÓN

Existen varias directrices que promueven el reciclaje de materiales compuestos, tales como el incremento de su uso en la industria aeroespacial, automotriz e industrias relacionadas; la cantidad de aeronaves que están llegando al fin del ciclo de vida; la generación de la legislación y política medioambientalista; el posible desarrollo de una industria de reciclaje de compuestos, por citar algunas. La descomposición de matrices poliméricas de compuestos se lleva a cabo de manera muy rápida por fluidos supercríticos comparado con métodos convencionales y experimentales.^{1,2} Los fluidos subcríticos y supercríticos tienen el potencial para ser la nueva manera de reciclar materiales compuestos ya que hoy en día estos materiales están siendo confinados o incinerados,³ lo cual no es una solución ideal desde el punto de vista medioambiental. Además, fibras muy limpias pueden ser recuperadas por este método. Por ejemplo, hasta un 79.3% de índice de descomposición puede ser alcanzado utilizando agua supercrítica. La reacción de descomposición puede ser mejorada aun más, alcanzando hasta un 95.4% de índice de descomposición agregando KOH como catalizador⁴ y hasta un 95% con alcohol supercrítico en sistemas de flujo semicontinuo.^{5,6} También se ha incrementado el uso de n-Propanol para este propósito.⁷ Mientras que las fibras retienen hasta un 98% de su resistencia a la tensión comparado a las fibras vírgenes⁸, el uso de diferentes aditivos ha demostrado que las fibras inclusive pudieran tener mejores propiedades después de tratamientos supercríticos.⁹

La industria de los compuestos se ha incrementado mundialmente, en el 2000 el consumo Europeo de compuestos termofijos alcanzó las 106 toneladas por año.¹⁰ En el 2005, la producción de plásticos en Japón fue de más de 6.1 millones de toneladas³ y de más de 210 millones de toneladas en todo el mundo,¹ y en el 2008, la demanda mundial de fibras de carbono alcanzó 20,000 toneladas por año.⁴ Las ventajas de los materiales compuestos son muchas, incluyendo construcción monolítica de componentes de baja densidad, alta resistencia y relativamente buen comportamiento en fatiga comparado a los metales en aplicaciones aeroespaciales. Consecuentemente, los fabricantes están incrementando el porcentaje de materiales compuestos utilizados en aeronaves

y automóviles, de tal manera que algunos diseños de aeronaves comerciales utilizan ya más de 50% de materiales compuestos en relación al peso, específicamente hablando de sistemas, fibra de carbono - resina epóxica. Actualmente, la cantidad de aeronaves que alcanzan su fin de ciclo de vida son más de 100 unidades por año, mientras que los desechos de compuestos del sector automotriz fueron hasta 60,000 toneladas en el año 2011. Todos estos materiales de desecho son manejados en actualidad únicamente en vertederos. La legislación en la Unión Europea demandará a todos los fabricantes de vehículos el reciclaje de componentes que alcanzan el fin de ciclo de vida, con un objetivo de 85% de reciclabilidad de los materiales en vehículos nuevos a partir del 2015.¹¹ La legislación gubernamental está siendo utilizada no solo para proveer de incentivos/penalizaciones, sino también para prohibir prácticas actuales (por ejemplo, desechos). De tal manera que la reutilización y el reciclaje sean las únicas buenas opciones para seguir adelante con esta industria. Esta industria tiene gran potencial de desarrollo debido al alto valor invertido en la manufactura de compuestos, costos de materia prima, certificaciones y el desarrollo de las tecnologías necesarias.

Este artículo describe un método experimental de recuperación y caracterización de materiales compuestos carbono - epoxy utilizando agua y alcohol sub y supercrítico como medio de descomposición de la matriz polimérica. Ambos solventes pueden ser considerados como “amigables” al medio ambiente debido a su bajo potencial de toxicidad y su capacidad de disolver compuestos epóxicos. El enfoque de este artículo está en el índice de descomposición de las matrices poliméricas y la caracterización de las fibras recuperadas por microscopía de barrido de electrones.

EXPERIMENTAL

Materiales

Para este estudio se utilizaron preimpregnados de fibra de carbono - epoxy. El preimpregnado contiene 40% con respecto al peso en resina. Las condiciones de curado del preimpregnado fueron 60 minutos a 180 °C bajo vacío. Las muestras fueron manufacturadas con 4 capas de material preimpregnado de aproximadamente 0.5 g (1 cm de

ancho y 4 cm de largo) como se muestra en la figura 1a. Las fibras de carbono recuperadas se muestran en la figura 1b después de una reacción a 400 °C. Cada muestra fue pesada antes y después de la reacción de descomposición.

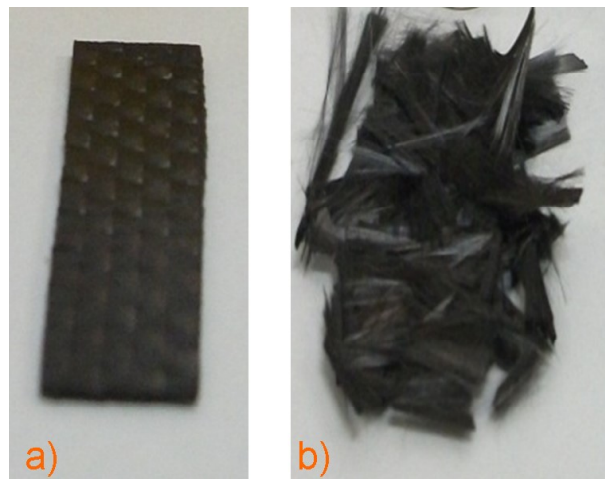


Fig. 1. a) Muestra de compuestos antes de la reacción de descomposición. b) Fibras de carbono recuperadas después de la reacción de descomposición

Reacciones de Descomposición Subcríticas y Supercríticas

Un esquema del aparato experimental (AKICO Co. Japan) se muestra en la figura 2, el cual consiste en un reactor de inconel de tipo batch (aproximadamente 8.8 cm³ de volumen interno) y un horno eléctrico. El reactor se agita en forma mecánica en una oscilación cíclica horizontal con amplitud de 2 cm y una frecuencia fija de 60 ciclos por minuto. Se utilizó un volumen fijo de 4.4 cm³ de solvente en cada experimento. Se utilizó agua destilada

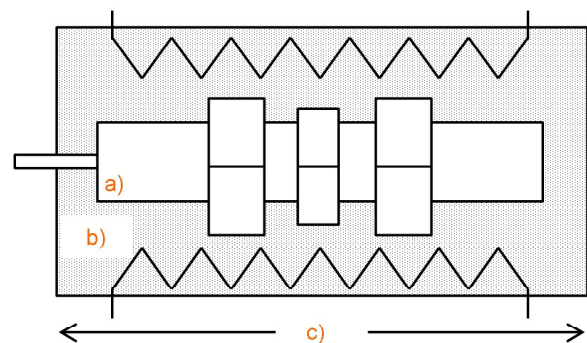


Fig. 2. Diagrama esquemático del aparato experimental. a) Reactor Batch, b) Horno eléctrico, c) Movimiento mecánico horizontal cíclico.

para los experimentos hidrotérmicos y alcohol bencílico para los experimentos solvotérmicos. Las propiedades críticas (T_c , temperatura crítica y P_c , presión crítica) del agua y el alcohol bencílico son $T_c = 375$ °C, $P_c = 22.06$ MPa y $T_c = 403$ °C, $P_c = 4.57$ MPa, respectivamente. El tiempo que el reactor tarda en llegar a la temperatura en el horno es aproximadamente 15 min.

Índice de Descomposición

El índice de descomposición (DR) de la resina epóxica en los compuestos fue calculado de acuerdo a la cantidad de resina remanente en composición sólida después del tratamiento, como se indica en la ecuación 1:

$$DR = (M_c - M_r) / M_e \quad (1)$$

donde DR es el índice de descomposición (porcentaje en peso), M_c es la masa del compuesto antes del tratamiento de descomposición, M_r es la masa del compuesto después del tratamiento de descomposición y M_e es la masa de la resina epóxica en el compuesto antes del tratamiento de descomposición. Un DR = 100% indicaría una recuperación de fibras de carbono completamente limpias.

Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos hidrotérmicos se presenta en la tabla I y el de los solvotérmicos en la tabla II. Después de haber medido M_c , el reactor fue cargado con la muestra de compuesto y el solvente. El reactor se colocó entonces en el horno eléctrico, previamente calentado a la temperatura deseada. Después de cierto tiempo, según el diseño de experimentos, el reactor fue enfriado en agua a temperatura ambiente; el producto de la reacción de descomposición fue filtrado y separado en sus fases líquida y sólida. Las fibras de carbono son entonces recuperadas y enjuagadas con etanol y agua destilada; inmediatamente después, las fibras fueron colocadas en baño ultrasónico en agua por 10 minutos y secadas en la campana de extracción por al menos 24 horas para entonces medir M_r .

Análisis Termogravimétrico del Compuesto

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en una muestra del compuesto carbono-epoxy

calentando a 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C en una atmósfera de N₂, utilizando crisoles de platino, uno para la muestra y uno vacío como referencia. El equipo utilizado fue un TG/DTA SII Nanotechnology EXSTAR 6000.

Microscopía de Barrido de Electrones (SEM)

Se utilizó un SEM FEI Nova NanoSEM 200 para el estudio de las superficies de las fibras de carbono recuperadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Termogravimétrico de la Muestra del Compuesto

El termograma del análisis del TGA-DTA del material compuesto se muestra en la figura 3, y sirve de referencia para conocer la temperatura para recuperar las fibras de carbono. La curva derivativa de pérdida de peso en la misma figura (en rojo), DTG µg/min muestra un solo pico en el intervalo de temperatura entre los 300 °C y los 550 °C, indicando que la resina se degrada completamente a esta última temperatura. Las temperaturas máximas utilizadas en los experimentos hidrotérmicos y solvotérmicos fueron 400 °C y 425 °C respectivamente las cuales son relativamente bajas comparadas con las mostradas en el pico del termograma.

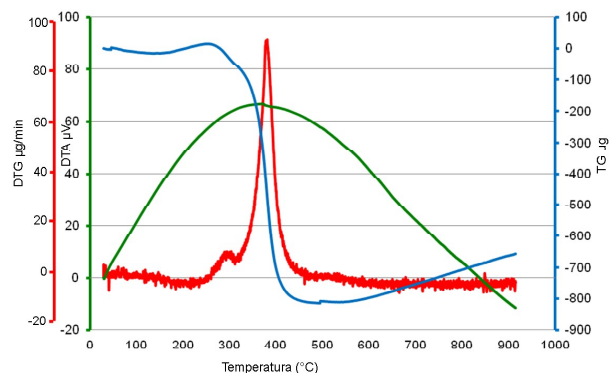


Fig. 3. TGA-DTA análisis del compuesto carbono-epoxy.

Índice de Descomposición de los Experimentos Hidrotérmicos y Solvotérmicos

Las curvas de DR de agua subcrítica y supercrítica se muestran en la figura 4 y los datos de DR también se encuentran tabulados en la tabla I. De manera general, los índices de descomposición de

los experimentos hidrotérmicos se incrementaron conforme a la temperatura y tiempo de reacción. Los experimentos a 250 °C mostraron resultados pobres con respecto al DR. Después de 1 hora, el DR fue 4%; después de 2 horas el DR fue 14%; a 4 horas el DR alcanzó apenas 21%; a 6 horas el DR fue 25% y a 8 horas no superó el 24%. El ligero decremento entre las 6 horas y las 8 horas se debe a los residuos sólidos que inclusive después de la descomposición quedan adheridos a la superficie del compuesto y que es difícil lavarlos. Ninguno de los experimentos a 250 °C produjo fibras de carbono limpias y quedaron como si no se hubieran tratado, con el aspecto de la figura 1a. Los resultados de los experimentos a 300 °C muestran el incremento de DR con respecto al tiempo. La delaminación de los compuestos ocurrió en algún momento entre las 4 horas y las 6 horas. Después de 8 horas, fue posible recuperar algunas fibras de carbono limpias en los extremos del compuesto. Los experimentos a 350 °C alcanzaron su valor máximo después de 2 horas de tratamiento. La delaminación ocurrió después de 4 horas de tratamiento y las fibras libres de resina fueron recuperadas después de 6 horas. Aunque después de 8 horas de tratamiento el DR fue 82%, una gran cantidad de fibras de carbono fueron recuperadas libres de resina. A 375 °C, se llevaron a cabo experimentos más cortos ya que se esperaban valores de DR más altos a temperaturas cercanas al punto crítico. A esta temperatura, después de 30 minutos, el DR fue 34% sin delaminación ni recuperación de fibras de carbono, mientras que a 1 hora el DR alcanzó 82% con delaminación entre

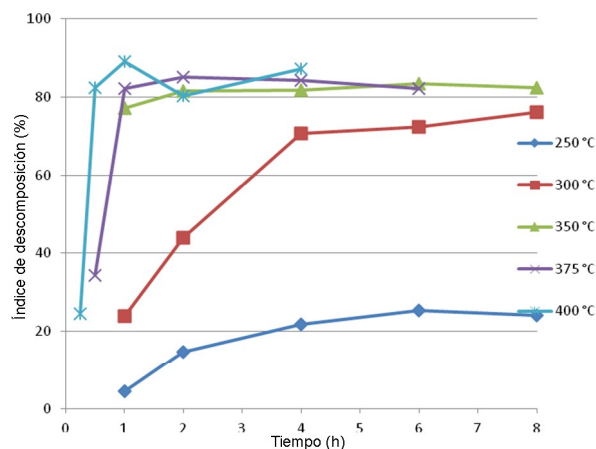


Fig. 4. Índice de descomposición de los experimentos hidrotérmicos.

| Tabla I. Índice de descomposición de los experimentos hidrotérmicos. | | | | | |
|--|-------------------------------|--------|-----------------------|---|---------------------------------|
| Experimento | Temperatura ¹ (°C) | Tiempo | Masa de Compuesto (g) | Índice ² Compuesto/ Solvente (g/mL) | Índice de Descomposición (%) |
| 1 | 250 | 1 h | 0.5201 | 0.118 | 4.4 |
| 2 | 250 | 2 h | 0.5343 | 0.121 | 14.7 |
| 3 | 250 | 4 h | 0.5246 | 0.119 | 21.7 |
| 4 | 250 | 6 h | 0.5244 | 0.119 | 25.4 |
| 5 | 250 | 8 h | 0.5835 | 0.133 | 24.1 |
| 6 | 300 | 1 h | 0.559 | 0.127 | 23.8 |
| 7 | 300 | 2 h | 0.5751 | 0.131 | 43.9 |
| 8 | 300 | 4 h | 0.5512 | 0.125 | 70.8 |
| 9 | 300 | 6 h | 0.5683 | 0.129 | 72.5 |
| 10 | 300 | 8 h | 0.5715 | 0.130 | 76.1 |
| 11 | 350 | 1 h | 0.5563 | 0.126 | 77.2 |
| 12 | 350 | 2 h | 0.5216 | 0.119 | 81.5 |
| 13 | 350 | 4 h | 0.548 | 0.125 | 81.8 |
| 14 | 350 | 6 h | 0.4973 | 0.113 | 83.6 |
| 15 | 350 | 8 h | 0.53 | 0.120 | 82.4 |
| 16 | 375 | 30 min | 0.4956 | 0.113 | 34.4 |
| 17 | 375 | 1 h | 0.5492 | 0.125 | 82.3 |
| 18 | 375 | 2 h | 0.5395 | 0.123 | 85.1 |
| 19 | 375 | 4 h | 0.5288 | 0.120 | 84.4 |
| 20 | 375 | 6 h | 0.5374 | 0.122 | 82.3 |
| 21 | 400 | 15 min | 0.5303 | 0.121 | 24.5 |
| 22 | 400 | 30 min | 0.5618 | 0.128 | 82.4 |
| 23 | 400 | 1 h | 0.5754 | 0.131 | 89.1 |
| 24 | 400 | 2 h | 0.556 | 0.126 | 80.4 |
| 25 | 400 | 4 h | 0.5066 | 0.115 | 87.2 |

1. Temperatura - Tiempo en alcanzar la temperatura en reactor: 15 minutos aproximadamente.
2. Índice de masa Compuesto/Solvente: 4.4 mL fijos de volumen de solvente en todos los experimentos.

capas. Los resultados de DR fueron 85%, 84% y 82% después de 2, 4 y 6 horas de tratamiento respectivamente. En este caso también quedan residuos. Los experimentos a 400 °C mostraron que después de 15 min el DR alcanzó 24%, y después de 30 minutos el DR fue 82% y la delaminación entre capas fue parte de este resultado. Después de este punto, se recuperaron fibras de carbono limpias. Después de 1 hora el DR alcanzó 89%, pero decreció a 80% después de 2 horas, para tener un nuevo incremento a 87% después de 4 horas. La mejor explicación para el decremento en DR después de 1 hora de tratamiento es la aparición de

micropartículas esféricas que permanecen adheridas a las fibras de carbono las cuales incrementan M_r . Por lo tanto, podemos inferir que en realidad hay una mayor descomposición en esos experimentos; debido a la naturaleza gravimétrica del análisis y particularmente en esos experimentos, el DR no refleja de manera precisa la real descomposición de la matriz polimérica y recuperación de fibras de carbono.

Las curvas de DR de alcohol bencílico subcrítico y supercrítico se muestran en la figura 5. Los datos de las descomposiciones solvotérmicas también se muestran tabulados en la tabla II. Los

| Experimento | Temperatura ¹ (°C) | Tiempo | Masa de Compuesto (g) | Índice ² Compuesto/Solvente (g/mL) | Índice de Descomposición (%) |
|-------------|-------------------------------|--------|-----------------------|---|------------------------------|
| 1 | 250 | 1 h | 0.547 | 0.124 | -17.0 |
| 2 | 250 | 2 h | 0.5365 | 0.122 | -6.7 |
| 3 | 250 | 4 h | 0.5783 | 0.131 | 10.0 |
| 4 | 250 | 6 h | 0.5414 | 0.123 | 36.8 |
| 5 | 250 | 8 h | 0.5627 | 0.128 | 33.2 |
| 6 | 300 | 1 h | 0.5436 | 0.124 | 92.1 |
| 7 | 300 | 2 h | 0.5298 | 0.120 | 92.0 |
| 8 | 300 | 4 h | 0.5541 | 0.126 | 91.2 |
| 9 | 300 | 6 h | 0.5113 | 0.116 | 92.1 |
| 10 | 300 | 8 h | 0.5349 | 0.122 | 90.9 |
| 11 | 350 | 15 min | 0.5196 | 0.118 | -1.1 |
| 12 | 350 | 30 min | 0.5605 | 0.127 | 92.4 |
| 13 | 350 | 1 h | 0.5277 | 0.120 | 92.2 |
| 14 | 350 | 2 h | 0.5606 | 0.127 | 92.3 |
| 15 | 350 | 4 h | 0.5441 | 0.124 | 93.1 |
| 16 | 400 | 15 min | 0.5576 | 0.127 | 67.3 |
| 17 | 400 | 30 min | 0.5586 | 0.127 | 93.3 |
| 18 | 400 | 1 h | 0.563 | 0.128 | 93.7 |
| 19 | 400 | 2 h | 0.5261 | 0.120 | 92.0 |
| 20 | 400 | 4 h | 0.5476 | 0.124 | 92.5 |
| 21 | 425 | 15 min | 0.549 | 0.125 | 91.9 |
| 22 | 425 | 30 min | 0.5369 | 0.122 | 93.4 |
| 23 | 425 | 1 h | 0.5132 | 0.117 | 90.8 |
| 24 | 425 | 2 h | 0.5517 | 0.125 | 92.2 |
| 25 | 425 | 4 h | 0.5165 | 0.117 | 90.7 |

1. Temperatura - Tiempo en alcanzar la temperatura en reactor: 15 minutos aproximadamente.
 2. Índice de masa Compuesto/Solvente: 4.4 mL fijos de volumen de solvente en todos los experimentos.

experimentos con alcohol bencílico generaron valores de DR relativamente más altos comparados con los experimentos hidrotérmicos, inclusive a bajas temperaturas y tiempos de reacción cortos. A 250 °C los resultados tienen un comportamiento interesante, a saber de DR -17% y -7% para 1 hora y 2 horas respectivamente. Estos valores negativos pueden ser explicados por el presente propuesto mecanismo de reacción de descomposición bajo la influencia de absorción de alcohol bencílico; en dicho escenario, el alcohol bencílico es absorbido en la matriz orgánica y comienza la solvólisis. En dichos experimentos, los tiempos son cortos y las temperaturas relativamente

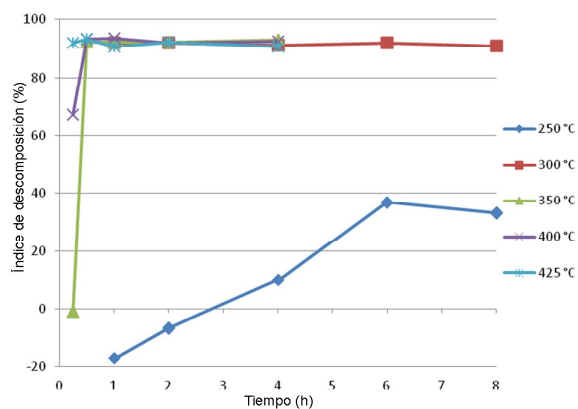


Fig. 5. Índice de descomposición de los experimentos solvotérmicos.

bajas, por lo que no se ha suplido suficiente energía ni ha pasado suficiente tiempo para completar o inclusive iniciar la descomposición; por ello el incremento en el valor M_r que provoca valores negativos de DR. El DR fue 10%, 36% y 33% para 4, 6 y 8 horas respectivamente. El delaminado de los compuestos ocurrió después de 2 horas y fue posible recuperar algunas fibras de carbono limpias después de 4 horas. A 300 °C el DR fue similar para los cinco experimentos, 92%, 92%, 91%, 92% y 90% para 1, 2, 4, 6 y 8 horas respectivamente. Es posible inferir que la mayoría de las fibras de carbono del compuesto pueden ser recuperadas inclusive a tiempos cortos de reacción, ya que las muestras recuperadas en estos experimentos muestran fibras de carbono limpias y libres de residuos de resina epóxica. Un comportamiento similar fue observado a 350 °C con DR de -1%, 92%, 92%, 92% y 93% para 15 min, 30 min, 1, 2 y 4 horas respectivamente. En los experimentos a 350 °C se recuperaron fibras de carbono relativamente limpias y libres de residuos. A 400 °C el DR fue 67%, 93%, 93%, 91% y 92% para 15 min, 30 min, 1, 2 y 4 horas respectivamente en donde se encontró delaminación en el experimento de 15 min sin recuperación de fibras de carbono limpias, mientras que en el resto de los experimentos se recuperaron fibras de carbono limpias y libres de residuos epóxicos. A 425 °C en alcohol bencílico supercrítico, el DR alcanzó 91%, 93%, 90%, 92% y 90% para 15, 30, 1, 2 y 4 horas respectivamente; en todos los experimentos a dicha temperatura se recuperaron fibras de carbono limpias. La mayoría de las reacciones de descomposición solvotérmicas mostraron resultados con un alto DR de más de 90% excepto en algunos experimentos a 250 °C o tiempos de reacción demasiado cortos, por ejemplo, 15 minutos a 350 °C.

Caracterización mediante SEM

La caracterización de las fibras de carbono recuperadas con agua supercrítica a 400 °C mediante SEM se presenta en la figura 6. La figura 6a corresponde a las fibras recuperadas después de 15 minutos de reacción de descomposición, claramente consistente con el DR de 24%, donde la resina aún cubre la totalidad de las fibras; se presentan rompimiento de la integridad física de la resina y múltiples fragmentos de residuos sólidos. La figura 6b.

muestra algunas fibras limpias recuperadas después de 30 minutos de tratamiento. En la figura 6c se observan las fibras obtenidas después de 1 hora de tratamiento con algunos residuos sólidos adheridos en la superficie de las fibras. Las fibras relativamente limpias de la figura 6d se obtuvieron después de 2 horas de tratamiento y las de la figura 6e después de 4 horas. La espectroscopía de rayos X por electrones dispersados (EDS) de la figura 6f demuestra que el tratamiento superficial original de las fibras de carbono con azufre (sizing) permanece después de la reacción de descomposición por agua supercrítica.

La figura 7 presenta las muestras que exhibieron microesferas adheridas a la superficie de las fibras de carbono en agua supercrítica a 400 °C. Se encontraron micropartículas con tamaño de entre 3 y 5 μm adheridas a la superficie de fibras de carbono en los tratamientos de 30 minutos, 1, 2 y 4 horas de descomposición. Se propone que el mecanismo de formación consiste en que la resina epóxica se quiebra en pequeñas residuos y micropartículas, luego la agitación horizontal provoca turbulencia en el reactor y moldea por “boleo” los residuos solubilizados en esferas. Estas microesferas adheridas a la superficie de las fibras incrementan notablemente el valor de M_p , provocando un decremento en el valor de DR en los experimentos de agua supercrítica con duración mayor a 1 hora. Las muestras que presentaron estas microesferas fueron lavadas y enjuagadas de nuevo con agua, acetona y tetrahidrofurano, para ser de nuevo colocadas en baño ultrasónico con los mencionados solventes durante 5, 10, 15 y 30 minutos. Aún después del procedimiento de lavado se observó que las microesferas permanecen adheridas a la superficie de las fibras de carbono. La figura 7a. muestra las microesferas entre 2 y- 3 μm de diámetro después de 30 min de tratamiento, la figura 7b, las microesferas adheridas a una capa residual de resina sólida en una muestra con un tratamiento de descomposición de 1 hora. Es notable y relativamente obvia la afinidad de las microesferas a adherirse a estas capas de resina sólida. La figura 7c muestra las microesferas adheridas también en una muestra con un tratamiento de 1 hora de descomposición, la figura 7d, a las microesferas de entre 2 y 3 μm de diámetro adheridas a fibras de carbono con un tratamiento de 2 horas. En la figura 7e se aprecian microesferas más pequeñas, de 1 a 2 μm lo cual es la base para pensar

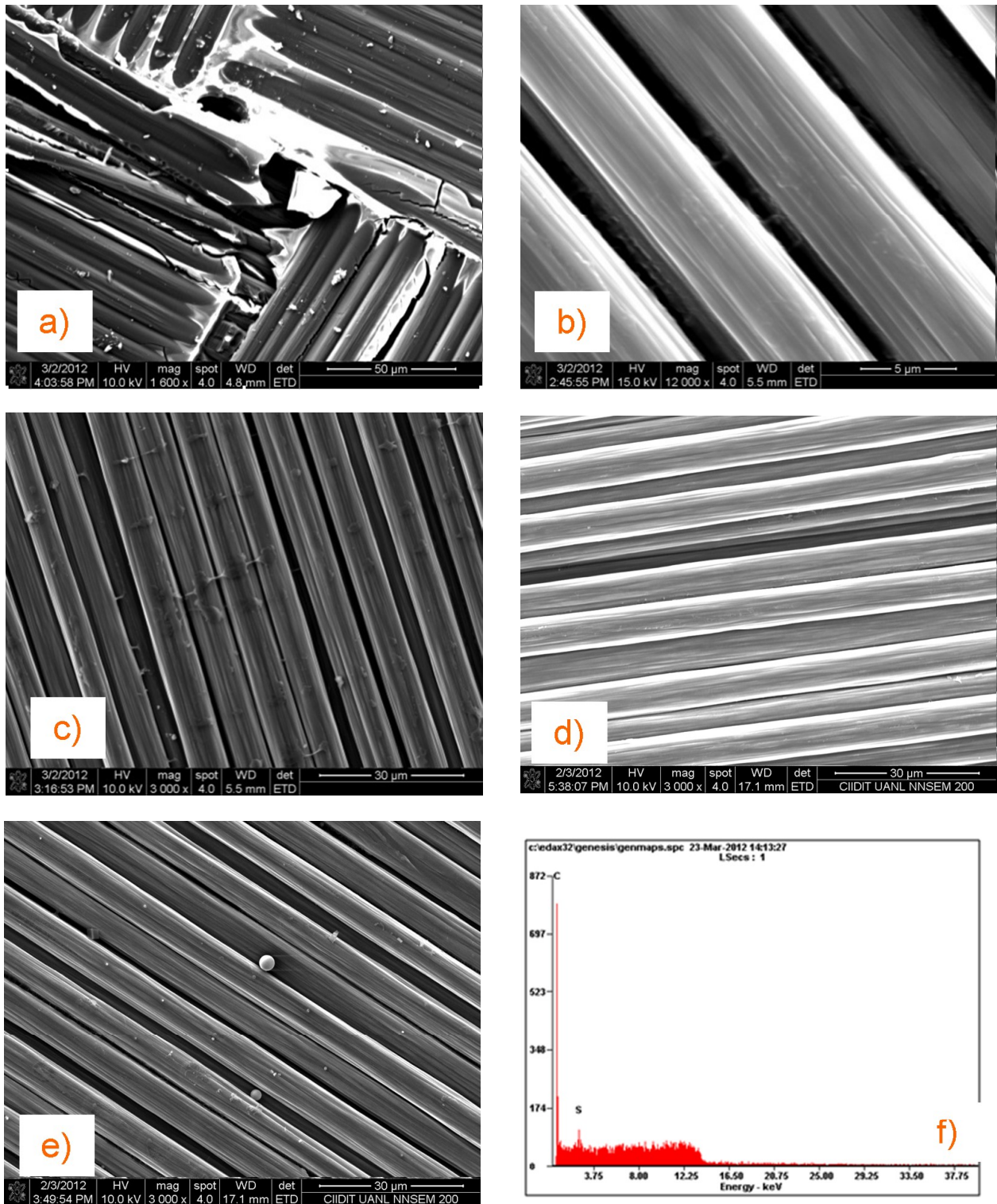


Fig. 6. Micrografías SEM de las fibras de carbono recuperadas por el proceso hidrotérmico en agua supercrítica después de: a) 15 min; b) 30 min; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) EDS of fibras de carbono recuperadas con agua supercrítica a 400 °C después de 15 min.

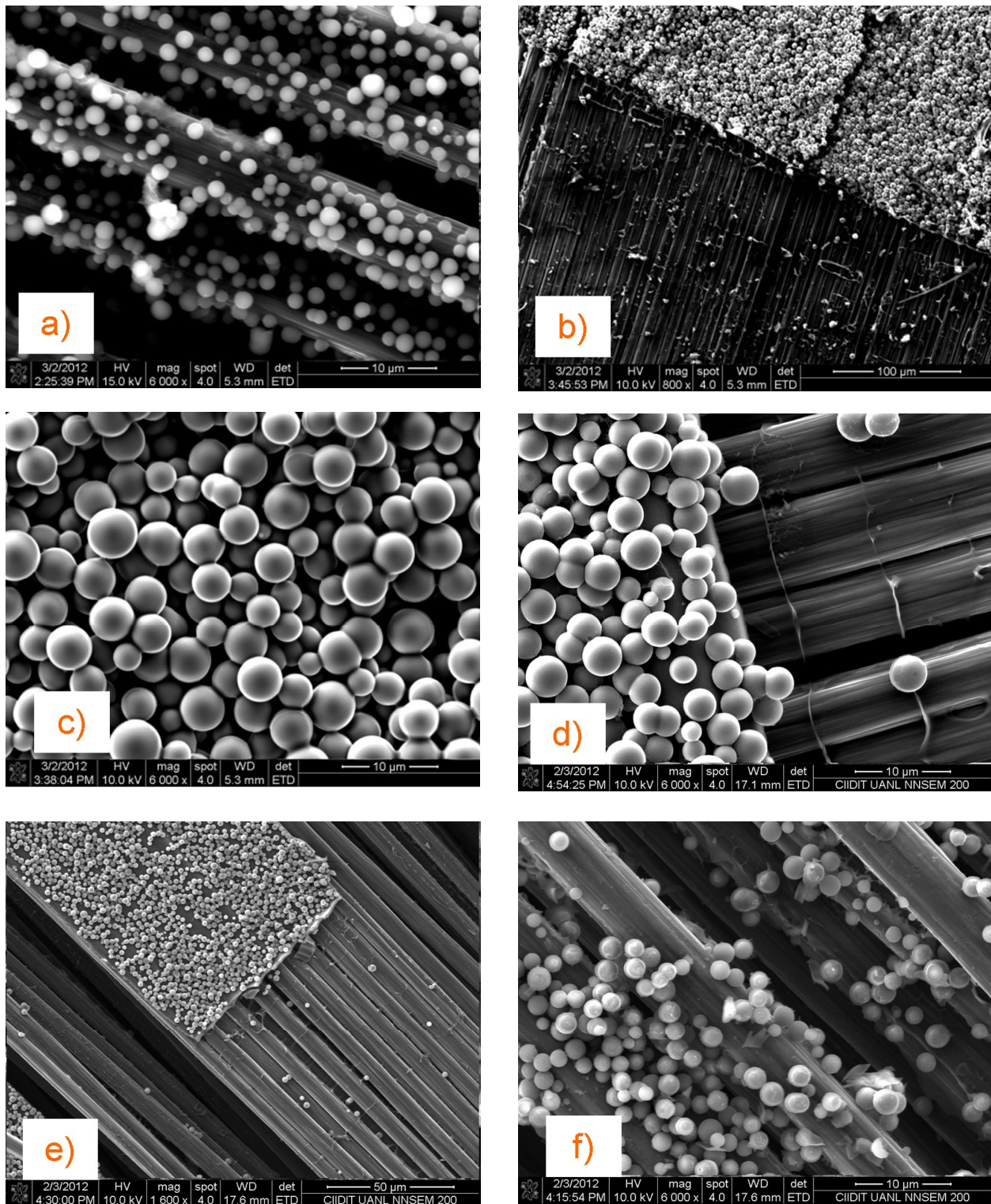


Fig. 7. Micrografías SEM de microsferas en la superficie de las fibras de carbono recuperadas en agua supercrítica a 400 °C después de: a) 30 min; b) 1 hora; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) 4 horas.

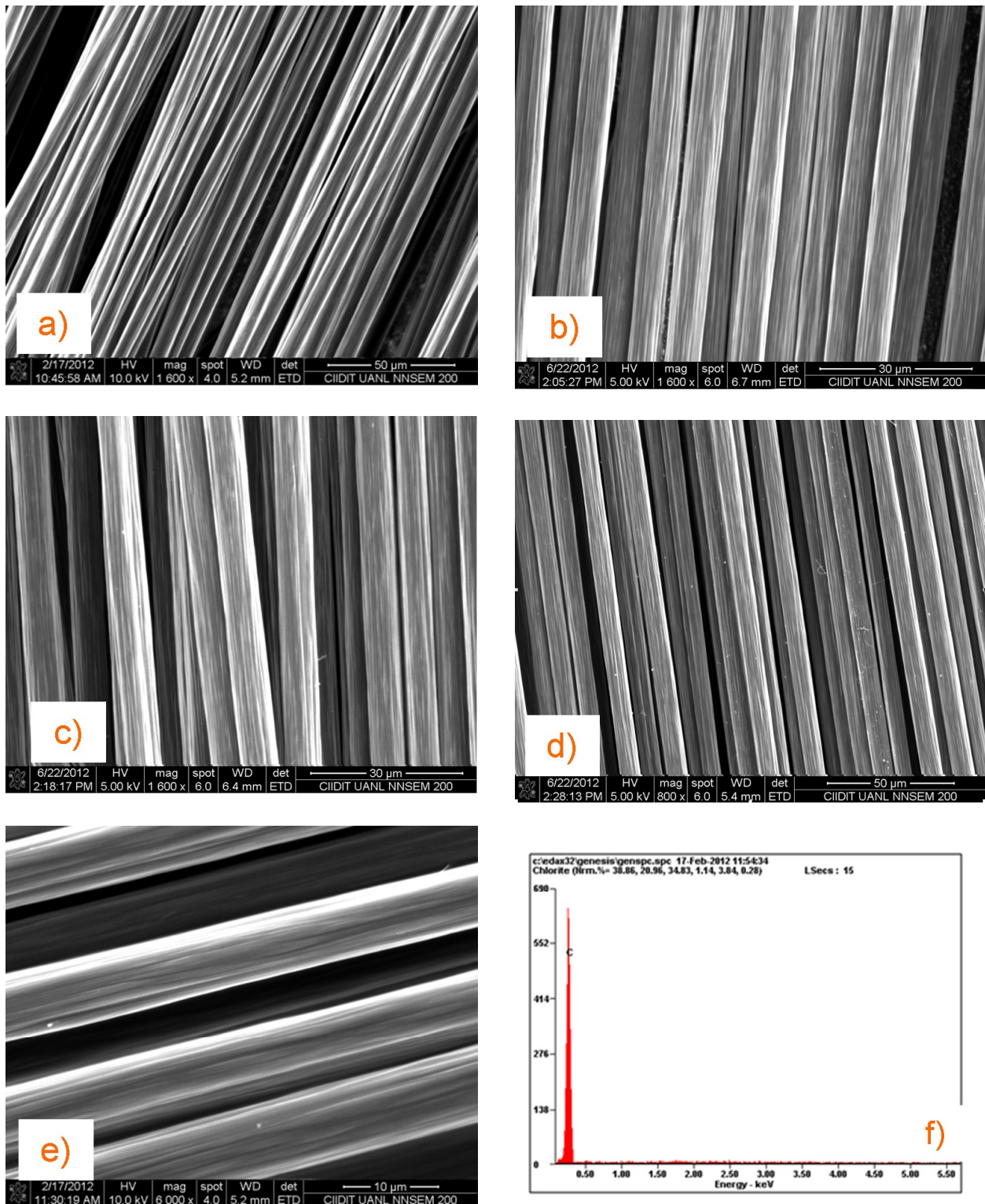


Fig. 8. Micrografías SEM de fibras de carbono recuperadas por alcohol bencílico supercrítico a 425 °C después de: a) 15 min; b) 30 min; c) 1 hora; d) 2 horas; e) 4 horas; f) EDS de las fibras de carbono recuperadas con alcohol bencílico supercrítico a 425 °C después de 15 min.

en la posibilidad del mecanismo de descomposición y “moldeado” de las microesferas; la figura 7f. muestra las microesferas adheridas a las fibras de carbono después de un tratamiento de 4 horas.

Las muestras de las reacciones con alcohol bencílico supercrítico a 425 °C se reportan en la figura 8. De la figura 8a a la figura 8e se muestran las fibras de carbono recuperadas de las reacciones de descomposición de 15 min, 30 min, 1, 2 y 4 horas respectivamente. El EDS (figura 8f) de fibras de carbono recuperadas con alcohol bencílico supercrítico después de 15 minutos de tratamiento no muestra rastro del tratamiento superficial (sizing) original en las fibras.

Las diferencias entre las pruebas con diferentes solventes son visibles en la caracterización SEM y son apreciables de los valores más altos de DR en las reacciones con alcohol bencílico. Además, las fibras de carbono recuperadas con alcohol bencílico se encuentran más limpias y tienen una menor cantidad de residuos sólidos adheridos en la superficie. En cuanto a los mecanismos, se puede decir que la descomposición en los experimentos de agua y alcohol consisten en un proceso de difusión-descomposición de polímeros por rompimiento de los enlaces C-O-C y C-N-C, además de la transferencia de masa de monómeros y compuestos. La difusión del alcohol bencílico supercrítico y su absorción en la matriz polimérica explica los valores negativos obtenidos en algunos experimentos. Por otra parte, el mecanismo en agua supercrítica consiste en el rompimiento de la matriz polimérica en piezas pequeñas y monómeros y una posterior disolución de residuos.

CONCLUSIONES

El agua y el alcohol bencílico son ambos buenos solventes bajo condiciones subcríticas y supercríticas para el reciclaje químico de compuestos de matriz polimérica termofija. El resultado de estos procedimientos es la recuperación de fibras relativamente limpias después de los tratamientos. El alcohol bencílico supercrítico mostró resultados de DR más altos, por encima de 90%. El agua supercrítica mostró resultados de DR por encima de 80%. En algunos casos los DR alcanzados son más altos que los reportados para sistemas de flujo semicontinuos usando solventes orgánicos en presencia de catalizadores.

La turbulencia generada por el movimiento cíclico horizontal del equipo experimental hace una diferencia importante contra otros sistemas tipo batch. La recuperación de fibras de carbono limpias por el método solvotérmico ha sido corroborado por SEM. Después de la caracterización SEM, se puede inferir que también el método hidrotérmico produce fibras de carbono limpias en cuyo caso, las microesferas encontradas en la superficie están en detrimento del valor de DR mas las descomposición real es mayor. Ambos métodos, solvotérmico e hidrotérmico son factibles para industrialización. El alcohol bencílico pudiera presentar una opción más viable en términos de seguridad industrial debido a la menor presiones presentes en los reactores comparado con el agua supercrítica. Cualquiera de estos métodos deberá ser ajustado a escala industrial tomando en cuenta los factores de costos, tipos de reactores, aspectos medioambientales y las propiedades de las fibras recuperadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las becas doctorales al CONACYT y el apoyo brindado por el personal en los diferentes laboratorios.

REFERENCIAS

1. M. Goto, Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids, *J. of Supercritical Fluids* 47 (2009) 500–507.
2. S.J. Pickering, Recycling technologies for thermoset composite materials—current status, *Composites: Part A* 37 (2006) 1206–1215.
3. Tomoko Iwaya, Shinpei Tokuno, Mitsuru Sasaki, Motonobu Goto, Katsuji Shibata, Recycling of fiber reinforced plastics using depolymerization by solvothermal reaction with catalyst, *J Mater Sci* 43 (2008) 2452–2456.
4. R. Piñero-Hernanz, C. Dodds, J. Hyde, J. García-Serna, M. Poliakoff, E. Lester, M.J. Cocero, S. Kingman, S. Pickering, K. Hoong Wong, Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water, *Composites: Part A* 39 (2008) 454–461.
5. Raúl Piñero-Hernanz, Juan García-Serna, Christopher Dodds, Jason Hyde, Martyn Poliakoff,

- María José Cocero, Sam Kingman, Stephen Pickering, Edward Lester, Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions, *J. of Supercritical Fluids* 46 (2008) 83–92.
6. J.R. Hyde, E. Lester, S. Kingman, S. Pickering, K. Hoong Wong, Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study, *Composites: Part A* 37 (2006) 2171–2175.
 7. G. Jiang, S.J. Pickering, E.H. Lester, T.A. Turner, K.H. Wong, N.A. Warrior, Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 192–198.
 8. L. Yuyan, S. Guohua, M. Linghui, Recycling of carbon fibre reinforced composites using water in subcritical conditions, *Materials Science and Engineering A* 520 (2009) 179–183.
 9. Y. Bai, Z. Wang, L. Feng, Chemical recycling of carbon fibers reinforced epoxy resin composites in oxygen in supercritical water, *Materials and Design* 31 (2010) 999–1002.
 10. 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, *Composites Science and Technology* 60 (2000) 509–523.
 11. The European Parliament and the Council of the European Union: End of Life Vehicles (ELV) Directive; 2000/53/EC, September 2000.



INGENIERIAS
EN LÍNEA

<http://ingenierias.uanl.mx>