

**Hacia una economía circular en la fabricación de vidrio espumado y recubrimientos
poliméricos a base de PVB a partir de desechos de la industria del vidrio y termoeléctrica**

Cristian Fernando Rodríguez Rey

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Doctor en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

DEDICATORIA.

A Dios por darme la oportunidad de vivir para cumplir mis objetivos.

A mis padres, Amparo y Fernando quienes inculcaron en mí las bases para ser la persona que soy hoy.

A mi hermana Roció por estar presente en cada momento.

A mi director, Ángel Meléndez, quien hizo de mí tiempo como investigador una grata experiencia, a quien más que un docente, considero un amigo, espero la vida nos vuelva a cruzar.

Y a ti, Diana Paola, que me enseñaste a ver la vida con tus ojos y a aferrarme con más fuerza a ella cada día.

Cristian Rodríguez.

Agradecimientos

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN) de la Universidad Industrial de Santander, a los laboratorios de Rayos X , Ciencias de Superficies y de Microscopía y a los laboratorios del Parque Tecnológico de Guatiguará que dispusieron de su colaboración para hacer posible el desarrollo de este trabajo. Al grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores (CIMBIOS) del CMN. Por haber colaborado en el logro y desarrollo experimental de esta investigación.

A la Dra. Ángela Marcela Montaña, a la Dra. Elcy María Cordoba Tuta, a Nelly Rodríguez Arenas y VISA. S.A, a la escuela de geología y a la escuela de ingeniería mecánica, por haber brindado su apoyo para lograr el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros del laboratorio de Electroquímica, quienes me acogieron e hicieron del tiempo en el laboratorio una experiencia grata.

Tabla de contenido

Introducción	12
2.Objetivos	13
2.1Objetivo General	13
2.2Objetivos Específicos	13
3.Antecedentes	14
3.1Economía circular	14
3.2Vidrio laminado	14
3.3Reutilización de vidrio, ceniza y PVB	15
3.4Caracterización fisicoquímica.....	16
3.4.1PVB reciclado	16
3.4.2Recubrimientos	17
3.4.3Espuma de vidrio.....	18
4.Metodología	20
4.1Recuperación y caracterización de los componentes del vidrio laminado.....	20

4.2 Preparación de recubrimientos	20
4.3 Preparación de espumas de vidrio	21
5. Resultados y discusión	23
5.1 Separación de los componentes del vidrio laminado	23
5.2 Caracterización del componente polimérico recuperado	24
5.3 Recubrimiento polimérico a base de PVB	26
5.4 Espumas de vidrio	29
5.5 Estimados de los costos de los productos de valor agregado	31
6. Conclusiones	32
7. Recomendaciones	33
Referencias bibliográficas	34
Apéndices	37

Lista de Tablas

Tabla 1. Parámetros de ajuste para los diagramas de Nyquist de la figura 6.....	28
Tabla 2. Propiedades presentadas por la muestra sinterizada a 588°C y las espumas de vidrio obtenidas a 950°C y 1050°C.....	30
Tabla 3. Precio de las materias primas para la fabricación de espumas de vidrio y recubrimiento a base de PVB.....	31

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología seguida.	22
Figura 2. Imágen representativa de microscopia óptica de una lámina de PVB recuperada mediante separación mecánica. Magnificación: 10x.....	23
Figura 3. Imágenes representativas de (a) una lámina de PVB y (b) el vidrio recuperado mediante separación asistida químicamente.....	24
Figura 4. Espectros IR de PVB (a) prístino y (b) recuperado mediante tratamiento alcalino.	25
Figura 5. Imágenes de ángulo de contacto para gotas de agua sobre una superficie de PVB (a) prístina y (b) recuperada mediante tratamiento alcalino.....	25
Figura 6. Imágenes representativas de SEM de recubrimientos de a) PVB y con adiciones de partículas de Al_2O_3 de (b) 0.05, (c) 0.6 y (d) 1.2% p/p.....	26
Figura 7. Diagramas de Nyquist (o) y ajustes (—) correspondientes a la impedancia del acero 1018 y los recubrimientos de PVB en contacto con una solución al 3% NaCl.	27
Figura 8. Circuitos equivalentes utilizados en el ajuste de los datos de impedancia del electrodo de acero 1018 (a) desnudo y (b) recubierto con las películas de PVB.	28
Figura 9. Curvas DSC y TGA de la mezcla de vidrio reciclado, ceniza volante y SiC.....	29
Figura 10. Fotografías digitales de las muestras obtenidas al tratar la mezcla vidrio reciclado + ceniza volante + SiC a la temperatura de (a) 588°C, (b) 950°C y (c) 1050°C.....	30

Resumen

Título: Hacia una economía circular en la fabricación de vidrio espumado y recubrimientos poliméricos a base de PVB a partir de desechos de la industria del vidrio y termoeléctrica *

Autor: Cristian Fernando Rodríguez Rey **

Palabras clave: Economía circular, vidrio laminado, ceniza volante, recubrimiento polimérico, espuma de vidrio

Descripción:

La industria del vidrio y termoeléctrica generan desechos que no son biodegradables, el vidrio laminado y la ceniza volante representan una problemática ambiental creciente. Aplicando el concepto de economía circular, se realizaron tratamientos mecánicos y químicos a los residuos de vidrio laminado para recuperar sus componentes. Se determinó que una combinación de estos tratamientos separa completamente el vidrio del PVB, lo cual hizo viable la recuperación de ambos componentes y su reciclaje para generar productos con valor agregado. Por un lado, el PVB fue disuelto en varios disolventes encontrando que el etanol es útil para desarrollar recubrimientos a base de PVB y micropartículas de alúmina para la protección contra la corrosión. Estos recubrimientos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido y evaluados por espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados revelaron que los recubrimientos son homogéneos y libres de grietas. El recubrimiento compuesto de solo PVB tuvo la mayor resistencia a ser oxidado, la cual fue de $2.08 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$. Por otra parte, se mezclaron en un molino planetario cenizas volantes, carburo de silicio y el vidrio recuperado y con medidas de TGA y DSC se determinaron las condiciones de temperatura para fabricar espumas de vidrio. La mezcla fue tratada a 950°C por 20 min, obteniendo una espuma con densidad aparente de $0,365 \text{ g/cm}^3$, porosidad del 39.20% y una resistencia a la compresión de 0,64 MPa. Finalmente, se efectuó un análisis de costos de materias primas, mostrándose la posibilidad de redireccionar los desechos de la industria del vidrio y termoeléctrica hacia una economía circular.

* Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Profesor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Dr. en Ciencias Químicas.

Abstract

Title: Towards a circular economy in the manufacture of foamed glass and polymeric coatings based on PVB from waste from the glass and thermoelectric industry*

Author: Cristian Fernando Rodríguez Rey **

Keywords: Circular economy, laminated glass, fly ash, polymeric coating, glass foam

Description:

The glass and thermoelectric industries generate non-biodegradable wastes, thereby laminated glass and fly ash represent a growing environmental problem. Applying the concept of circular economy, mechanical and chemical treatments were performed on the laminated glass waste to recover its components. It was determined that a combination of these treatments completely separates the glass from the PVB, which made it possible to recover both components and recycle them to generate value-added products. In order to develop a corrosion resistant coating, firstly PVB was dissolved in various solvents, finding that ethanol is useful to obtain coatings based on PVB and alumina microparticles for corrosion protection. These coatings were characterized by scanning electron microscopy and evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. The results revealed that the coatings were homogeneous and free of cracks. The coating free of alumina had the highest resistance to being oxidized, to be $2.08 \times 10^8 \text{ cm}^2$. On the other hand, fly ash, silicon carbide and the recovered glass were mixed in a planetary mill. TGA and DSC measurements were carried out in order to determine the temperature to fabricate glass foams. Thus, the mixture was treated at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min obtaining a foam with an apparent density of 0.365 g / cm^3 , a porosity of 39.20% and a compressive strength of 0.64 MPa. Finally, an analysis of raw material costs was carried out, showing the possibility of redirecting waste from the glass and thermoelectric industries to a circular economy.

* Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Profesor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Dr. en Ciencias Químicas.

Introducción

Actualmente los modelos económicos se encuentran enmarcados en un sistema lineal, en el que gran cantidad de los productos son desechados al terminar su vida útil. Este modelo económico ha ocasionado que el medio ambiente se vea deteriorado, por lo que este sistema está cambiando hacia un modelo de economía circular en donde los desechos son aprovechados y convertidos en productos con valor agregado.

Así, surge la necesidad del estudio de alternativas de reúso para gran cantidad de desechos generados a diario por las distintas industrias existentes, entre estas, la del vidrio y la termoeléctrica, las cuales producen desechos de vidrio laminado y cenizas volantes respectivamente. Estos desechos representan una problemática ambiental alta, debido a que no se degradan con facilidad.

En este trabajo se realizó una combinación de procesos físicos y químicos para separar los componentes del vidrio laminado, obteniendo vidrio que mediante la integración de cenizas volantes fue convertido en vidrio espumado, mientras que el componente polimérico fue aprovechado para desarrollar un recubrimiento para la protección de la corrosión un acero al carbono, obteniendo de esta manera dos productos con valor agregado.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Reciclar ceniza volante y cada uno de los componentes de los desechos del vidrio laminado para desarrollar dos productos con valor agregado.

1.2 Objetivos Específicos

Realizar la separación de desechos de vidrio laminado con el fin de recuperar tanto el vidrio como el componente polimérico (PVB).

Desarrollar recubrimientos a base de PVB con características protectoras frente a la corrosión en un acero al carbono.

Fabricar ladrillos de espuma de vidrio a partir del vidrio recuperado y desechos de ceniza volante para su posible aplicación en el aislamiento de paredes exteriores.

2. Antecedentes

2.1 Economía circular

El constante deterioro del medio ambiente y el agotamiento de recursos no renovables han impulsado la generación de nuevos modelos económicos. Esto ha generado que surjan conceptos nuevos como la economía circular, la cual es reparadora y regenerativa, pues establece que los componentes, productos y recursos mantengan un valor y determinada utilidad en todo momento, dando como resultado un reaprovechamiento optimizado de los recursos y una minimización de los riesgos que representa el agotamiento de las materias primas, generando una economía sostenible (Lehmacher, 2015).

Atendiendo a las necesidades del mercado, este modelo económico se basa en generar productos, a partir de la reutilización de desechos, que puedan ser comercializados, para así generar una alternativa amigable con el medio ambiente que sea rentable económicamente. (García-Barragán, Eyckmans, y Rousseau, 2019).

2.2 Vidrio laminado

El vidrio laminado es un material compuesto formado a partir de dos o más láminas de vidrio templado o recocido unidas entre sí por una película de butiral de polivinilo (PVB). Este vidrio de seguridad protege a las personas de lesiones en caso de accidentes y a los bienes y propiedades contra robo, vandalismo y roturas. Esto ocasiona que el proceso de laminación dificulte la recuperación y reutilización de los componentes de este material, por lo que a menudo es desechado.

La unión entre el PVB y el vidrio ocurre por la formación de puentes de hidrógeno con los silanoles del vidrio (Olabisi y Adewale, 2016), por lo que la actividad del grupo hidroxilo está

estrechamente relacionada con el pH, de tal manera que en un medio alcalino se disminuye la capacidad de adherencia del PVB (Tupy, Mokrejs, Merinska, Svoboda y Zvonicek, 2014). Siendo este, el principio fundamental para lograr la deslaminación del vidrio laminado y poder aprovechar sus componentes para fabricar productos con valor agregado.

2.3 Reutilización de vidrio, ceniza y PVB

La separación del vidrio laminado da resultado dos componentes, el vidrio y el PVB, que pueden ser utilizados para la fabricación de productos de valor agregado. El vidrio es un material idóneo porque se puede reciclar totalmente, lo que puede genera beneficios económicos significativos pues el gasto energético al generar productos a partir de vidrio reciclado disminuye considerablemente (Salmang, 1962). Una alternativa para reciclar este material es la fabricación de espumas de vidrio, las cuales tienen una combinación única de propiedades, pues son livianas, rígidas, resistentes a la compresión, aislantes térmicos, no inflamables, químicamente inertes y no son tóxicas, son resistentes a los roedores, insectos, bacterias, además de ser resistentes al agua, el vapor y a la congelación. Por otra parte, la espuma de vidrio facilita la construcción rápida y tiene bajos costos de transporte, es fácil de manejar, cortar y perforar, y se combina fácilmente con el concreto (Scheffler y Colombo, 2006).

El costo-beneficio de la fabricación de espumas de vidrio se justifica debido a que pueden ser obtenida a partir de materiales reciclados, como el vidrio y las cenizas volantes (Wang, Chen, Ji, Liu y Wang, 2018), los cuales son altamente contaminantes si no se les da una disposición adecuada, por lo que partir de estas materias primas resulta altamente beneficioso en términos económicos y ambientales. Para fabricar espumas de vidrio es necesario un agente espumante, por ejemplo, el carburo de silicio se descompone a altas temperaturas formando CO_2 llevando a la producción de poros en el vidrio (Bai, Yang, Xu, Jing, y Yang, 2014).

Por otra parte, el componente polimérico de vidrio laminado (PVB) ha empezado a tomar importancia en aplicaciones para recubrimientos; así Shahidi y Golestani, (2018) han logrado incrementar la protección contra la corrosión dispersando partículas de granate de itrio y aluminio en una matriz de PVB. Además, se han logrado obtener revestimientos anticorrosivos de alto rendimiento al utilizar el PVB como aglomerante de partículas de polivinil-pirrol y negro de humo (Hao, *et. al*, 2018). Incluso existe la posibilidad de mejorar las propiedades de protección de los recubrimientos de PVB utilizando un nanocompuesto bidimensional, salicilaldehído@ZIF-8/GO, que logra la protección contra la corrosión de aleaciones de aluminio AA2024 (Xiong, *et al*, 2019). Aunque en los estudios antes mencionados se usó PVB comercial, sus propiedades aislantes (Tupý y Petráněk, 2014) muestran un panorama favorable para el desarrollo de productos a partir de PVB reciclado. Debido a que este tipo de recubrimientos presentan una baja resistencia al desgaste, es común agregar partículas de alta dureza como la alúmina con el fin de aumentar su resistencia al desgaste (Shourgeshty, Aliofkhazraei, Karimzadeh y Poursalehi, 2017).

2.4 Caracterización fisicoquímica

2.4.1 PVB reciclado

El PVB recuperado del vidrio laminado puede presentar modificaciones debido a que su tratamiento en soluciones de pH básico puede producir una saponificación del plastificante del PVB (Tupy, *et. al* 2014), ya que los grupos funcionales superficiales éster del plastificante (este se encuentra en el PVB en una proporción de alrededor del 30%) pueden ser hidrolizados. La identificación de grupos funcionales orgánicos puede ser caracterizada por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), la cual aprovecha la interferencia de radiación entre dos haces para producir una señal conocida como interferograma, que se encuentra en función del cambio de longitud de ruta entre los dos haces. De esta manera, los datos son tratados mediante el

método de transformada de Fourier, para generar un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales que permiten su identificación (Stewart, 2004). Los cambios experimentados por la saponificación del PVB también podría ser detectada indirectamente mediante la técnica de ángulo de contacto, ya que el cambio en el carácter hidrofílico o hidrofóbico del PVB estaría relacionado con cambios en su tensión superficial (Mittal, 2008).

2.4.2 Recubrimientos

El acero al carbono representa uno de los materiales estructurales más utilizados en la actualidad, este posee usos ingenieriles en la producción de petróleo y aplicaciones marítimas (Davis, Mills, y Lampman, 1990), por lo que las superficies de las piezas fabricadas con este material están expuestas a ambientes agresivos que las hacen propensas a corroerse. Por tanto, la solución acuosa al 3% de NaCl es un medio electrolítico comúnmente usado para evaluar la corrosión de superficies metálicas y los recubrimientos aplicados a estas (Villamizar, Casales, Martínez, Chacón-Naca, y Gonzalez-Rodriguez 2007).

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es la más utilizada para medir la resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito cuando una superficie metálica es recubierta con una película no conductora de la electricidad. Esta técnica consiste en la aplicación de pequeñas señales sinusoidales de potencial (E) a un electrodo y medir la respuesta de este en corriente (I) a distintas frecuencias. Los datos obtenidos, como el diagrama de Nyquist, generalmente son ajustados a modelos de circuitos equivalentes, para obtener parámetros cuantitativos asociados a los procesos interfaciales (Macdonald y Barsoukov, 2005). Este tipo de diagramas, también denominado gráfico en plano complejo, corresponde a una representación gráfica de la impedancia en donde el plano complejo de la impedancia Z'' está en función de su

parte real Z' (Piratoba Morales, Mariño Camargo & Olaya Flórez, 2010), y permiten determinar el comportamiento de una superficie ante la corrosión.

La espectroscopia de impedancia electroquímica generalmente se utiliza para comparar el comportamiento ante la corrosión de superficies metálicas expuestas al ambiente y recubiertas, sin embargo, la eficiencia de los recubrimientos poliméricos puede modificarse con la presencia de agregados no conductores (Hao, *et. al*, 2018). Por tanto, es importante determinar la disposición de los agregados en el recubrimiento, para lo cual la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) resulta útil, ya que esta permite una imagen de la muestra analizada debido a la alta profundidad de campo que presentan. Las imágenes de SEM son generadas por la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra analizada, las que permiten determinar la morfología superficial de la muestra (Egerton, 2005).

2.4.3 Espuma de vidrio

Para la fabricación de una espuma de vidrio es necesario conocer la temperatura de transición vítrea de la mezcla, así como la temperatura idónea para que ocurra la formación de poros por la reacción del agente espumante (Scheffler y Colombo, 2006). Para ello se utilizan dos técnicas de análisis térmico, la termogravimetría (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La TGA permite conocer mediante el análisis de cambio de masa de la muestra tratada con respecto a la temperatura, la pérdida de los componentes de la muestra, la temperatura de degradación o a las temperaturas en que ocurren reacciones específicas como la oxidación; mientras que el análisis DSC permite conocer las temperaturas de transición vítrea, fusión, cristalización y degradación mediante el análisis del flujo de calor en la muestra a medida que se varía la temperatura (Brown, 2001).

Las técnicas anteriormente mencionadas permiten establecer los intervalos de temperatura adecuados para el tratamiento de las mezclas empleadas en la fabricación de espumas de vidrio, sin embargo, no aportan información respecto de las propiedades que presentaran las espumas; así, al ser materiales estructurales, resulta importante conocer la resistencia del material a través de ensayos de compresión, para determinar la carga que soporta el material antes de fallar (Callister, Rethwisch, Molera Solà y Ballesteros, 2016).

3. Metodología

3.1 Recuperación y caracterización de los componentes del vidrio laminado

Para determinar la forma más adecuada para separar los componentes del vidrio laminado, este se fragmentó en un molino de bola y otro de anillos durante 1 h. Posteriormente los fragmentos fueron sumergidos en una solución 0.2 M de NaOH a una temperatura de 100°C, con agitación de 400 rpm durante 1 h, para finalmente realizar lavados con agua. El PVB recuperado fue caracterizado mediante la técnica de ángulo de contacto, utilizando agua, para determinar los posibles cambios de los grupos funcionales superficiales, se realizó una caracterización mediante FTIR.

3.2 Preparación de recubrimientos

El PVB recuperado fue disuelto en varios solventes (metanol, etanol, alcohol diacetona, acetona y xileno) con el objetivo de determinar el más adecuado para preparar el recubrimiento. Considerando aspectos como la solubilidad, tiempos de disolución, toxicidad y costos que el etanol era el solvente más adecuado; así se disolvieron 2g de PVB en 20 mL de etanol, con agitación de 900 rpm durante 24 h. Por otra parte, en la solución de PVB fueron dispersadas bajo agitación (900 rpm) partículas de alúmina de 0.05 μ m en los siguientes porcentajes en peso: 0.0094, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.6, 1.2 y 1.5 en porcentaje en peso. No fue necesaria la adición de otra sustancia para producir el producto para realizar los recubrimientos, ya que la solución producida pudo ser aplicada sobre el acero produciendo recubrimientos adherentes. Esta solución o suspensión fue depositada por el método de spin coating a 863 rpm, con un equipo construido en el laboratorio de electroquímica, y los recubrimientos fueron curados por 12 h a 50°C.

Los recubrimientos fueron observados mediante SEM y evaluados por espectroscopia de impedancia electroquímica en una celda de tres electrodos conteniendo 80 mL de una solución 3%

de NaCl. Un electrodo de Ag/AgCl (3.0 M KCl) en un capilar de Luggin lleno con 3M KCl fue usado como electrodo de referencia, una barra de grafito de alta pureza (99.9995%) fue usada como electrodo auxiliar y un electrodo de acero 1018 inmerso en teflón, ya sea desnudo o recubierto con películas a base de PVB, fue usado como electrodo de trabajo. Las medidas electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato Autolab PGSTAT 302N y el software Autolab NOVA 1.11. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron aplicando una señal de potencial sinusoidal de 10 mV de amplitud alrededor del potencial de circuito abierto en un intervalo de frecuencia de 100 kHz-10mHz. Los parámetros de ajuste de datos de las curvas de Nyquist fueron obtenidos por tratamiento de datos en el software Zview.

3.3 Preparación de espumas de vidrio

El vidrio recuperado fue pulverizado en un molino de bolas planetario por 25 min a 400 rpm, obteniendo polvo de vidrio de tamaño inferior a 74 μm . Se realizó la mezcla (p/p) de 84% polvo de vidrio, 15% ceniza (ver apéndice A) y 1% carburo de silicio en un molino de mortero por 1 h. La mezcla fue compactada bajo una carga de 6000 psi para fabricar cilindros de 10g y 20g, adicionando polimetil alcohol para asegurar la unión de la mezcla. Las probetas fueron secadas a 120°C durante 12 h.

Se realizaron medidas de TGA y DSC a la mezcla antes mencionada a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en presencia de O₂ y N₂. Así, las muestras fueron tratadas a distintas temperaturas a 5°C/min en un horno de cámara Carbolite, en atmósfera de oxígeno, y dejada enfriar dentro del horno. Finalmente, se realizaron ensayos de compresión a las muestras a una velocidad de avance de 0,5 mm/min, y se calcularon las densidades aparentes y la porosidad de las muestras. A continuación, se presenta un esquema (Figura 1) de la metodología seguida en esta investigación:

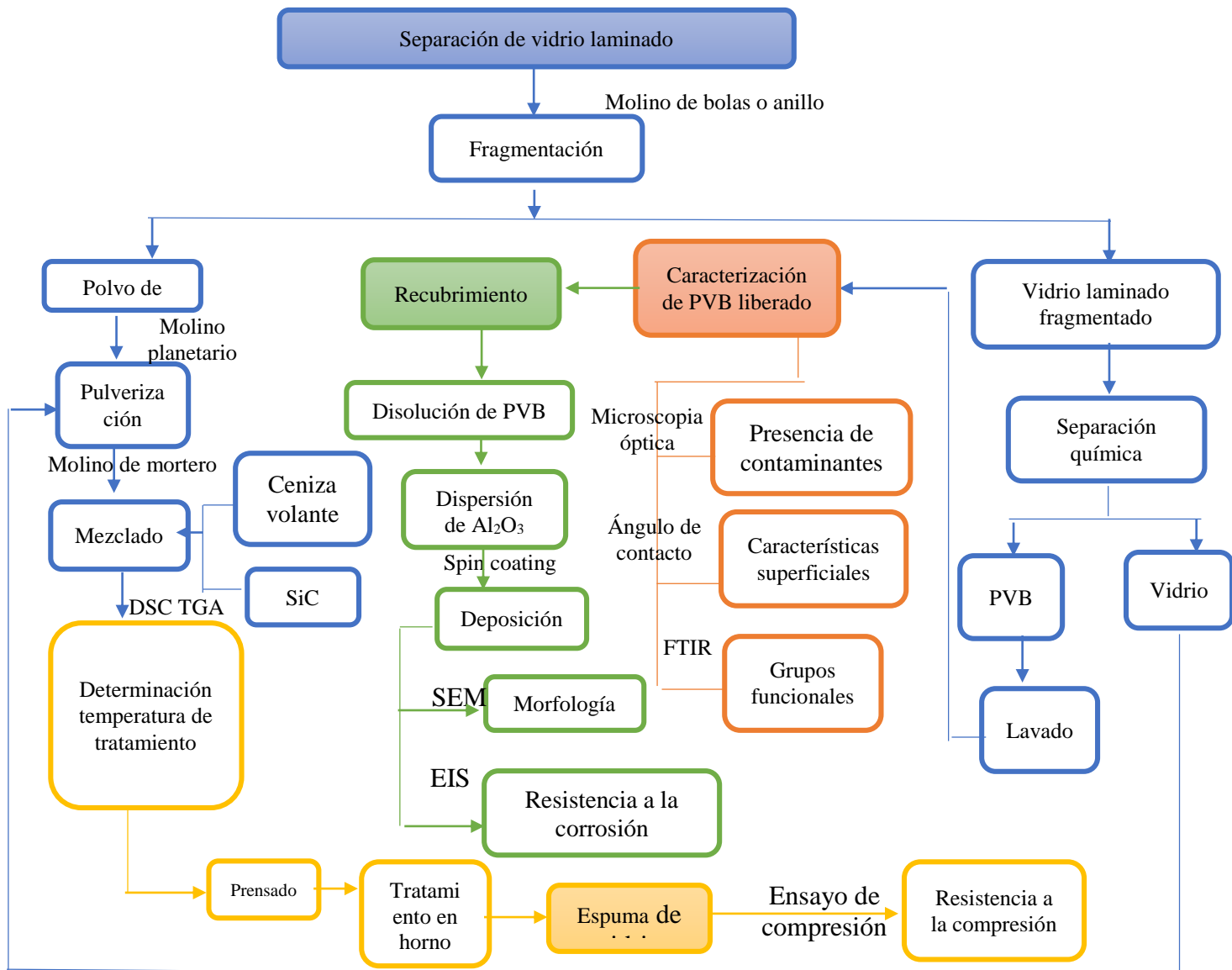


Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología seguida.

4. Resultados y discusión

4.1 Separación de los componentes del vidrio laminado

Con la finalidad de separar la lámina de PVB del vidrio laminado se utilizaron inicialmente 2 procedimientos, el primero consistió en una fragmentación mecánica seguida de la separación del vidrio con un cepillo de cerdas metálicas. El segundo procedimiento fue el propuesto por Tupy, *et. al* (2014), que consistió en fragmentar el vidrio laminado para posteriormente separarlo químicamente en una solución 0.5% NaOH a 100°C, y finalmente deslaminarlo mecánicamente. Debido a que estos métodos no llevaron a la completa separación del PVB del vidrio (Figura 2), se realizaron distintas modificaciones al procedimiento propuesto por Tupy, *et. al* (2014).

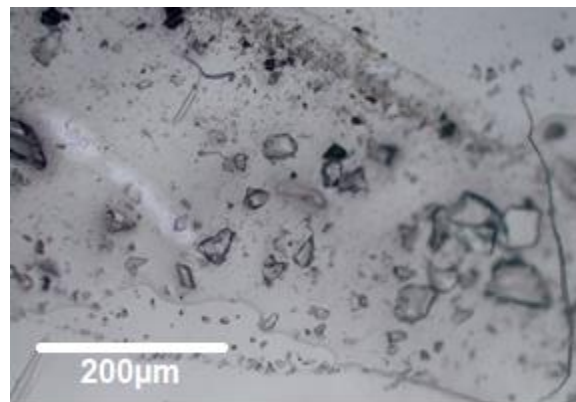


Figura 2. Imágen representativa de microscopía óptica de una lámina de PVB recuperada mediante separación mecánica. Magnificación: 10x.

Con base en las distintas características que pueden presentar las partículas al ser fragmentadas en distintos molinos (Ofori-Sarpong y Amankwah, 2011), y después de varios ensayos se determinó que, realizar la fragmentación en un molino de bolas además de agitar la solución alcalina produce una separación completa del vidrio y el PVB (Figura 3), lo que evitó realizar la etapa de deslaminado mecánico. El tamaño de los fragmentos de vidrio fue entre 0.5 y 1.0 cm, que es mayor al reportado por Tupy, *et. al* (2014); así, el aumento del flujo de la solución en la interfase

vidrio/PVB y la mayor densidad del primero pudieron ocasionar el completo desprendimiento del vidrio. Por tanto, de aquí en adelante se muestran los resultados obtenidos con los componentes del vidrio laminado separado por la modificación del método de Tupy, *et. al* (2014) aquí propuesta.

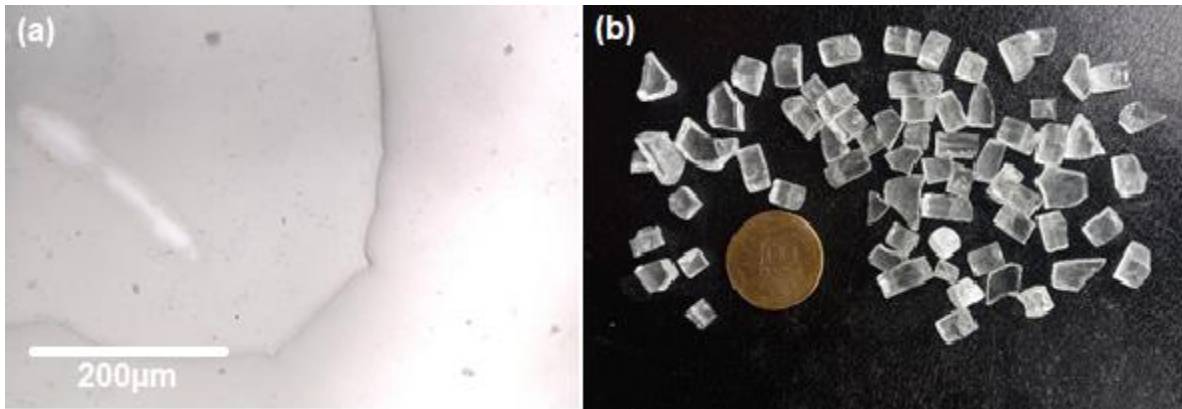


Figura 3. Imágenes representativas de (a) una lámina de PVB y (b) el vidrio recuperado mediante separación asistida químicamente.

4.2 Caracterización del componente polimérico recuperado

El tratamiento alcalino efectuado para recuperar los componentes del vidrio laminado podría afectar las propiedades químicas y físicas del PVB, por lo que se realizaron medidas de espectroscopía de infrarrojo (IR) y de ángulo de contacto. En la Figura 4 se muestran los espectros IR de una lámina prístina de PVB y una recuperada por tratamiento alcalino, los cuales no muestran diferencias significativas entre si, lo que sugiere que el plastificante (sebacato de dibutilo) no fue saponificado. En ambas muestras se observan los picos característicos correspondientes a los grupos funcionales OH, C=O (éster), CH₂CH₃, C-O-C, C-O y CH alifáticos registrados en (3490, 1740, 1400 y 1280, 1100, 960, 2850 y 3000) cm⁻¹, respectivamente (Mistry, 2009). Por otra parte, se tomaron medidas de ángulo de contacto (Figura 5) y se determinó que hubo un ligero aumento en el carácter hidrofílico del PVB recuperado, ya que el ángulo de contacto cambió de 70.3° a 64.7° para la muestra prístina y la recuperada, respectivamente.

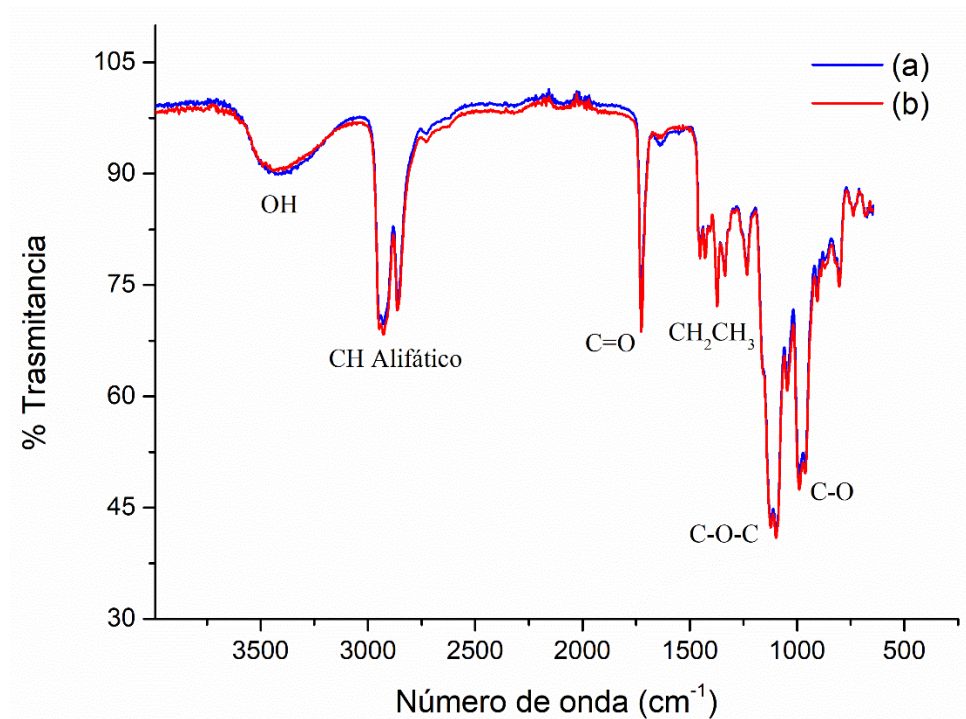


Figura 4. Espectros IR de PVB (a) prístino y (b) recuperado mediante tratamiento alcalino.

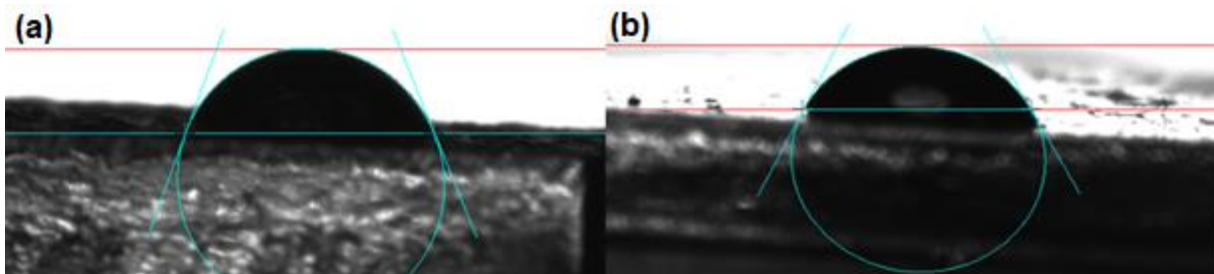


Figura 5. Imágenes de ángulo de contacto para gotas de agua sobre una superficie de PVB (a) prístina y (b) recuperada mediante tratamiento alcalino.

La recuperación del PVB y el vidrio sin impurezas representa una oportunidad económica y empresarial de un modelo circular, de tal manera que su reciclaje generará productos de valor agregado. Los nichos de oportunidad se ubicaron en la industria de los recubrimientos y de la construcción, ya que por un lado, la corrosión representa un problema generalizado a nivel mundial que ocasiona pérdidas económicas cuantiosas (Sastri, 2015), y por el otro, hay una necesidad de desarrollar materiales livianos con propiedades de aislamiento térmico. Por tanto, se presentan los

resultados del desarrollo de un recubrimiento a base de PVB y una espuma de vidrio obtenida a partir de la integración de cenizas volantes con polvo de vidrio reciclado.

4.3 Recubrimiento polimérico a base de PVB

Se probaron distintos solventes y formulaciones para producir un recubrimiento a base de PVB, encontrando que el etanol lleva a la disolución total de PVB, y que esta puede ser aplicada sobre una superficie metálica con buena adherencia. En la Figura 6 se muestran las micrografías de SEM del recubrimiento de PVB depositado sobre acero 1018, comparado con aquellos modificados con partículas de alúmina. Hasta donde puede ser observado por el microscopio, los recubrimientos están libres de grietas y poros; además, se observa una dispersión homogénea de las partículas de alúmina inmersas en la película de PVB.

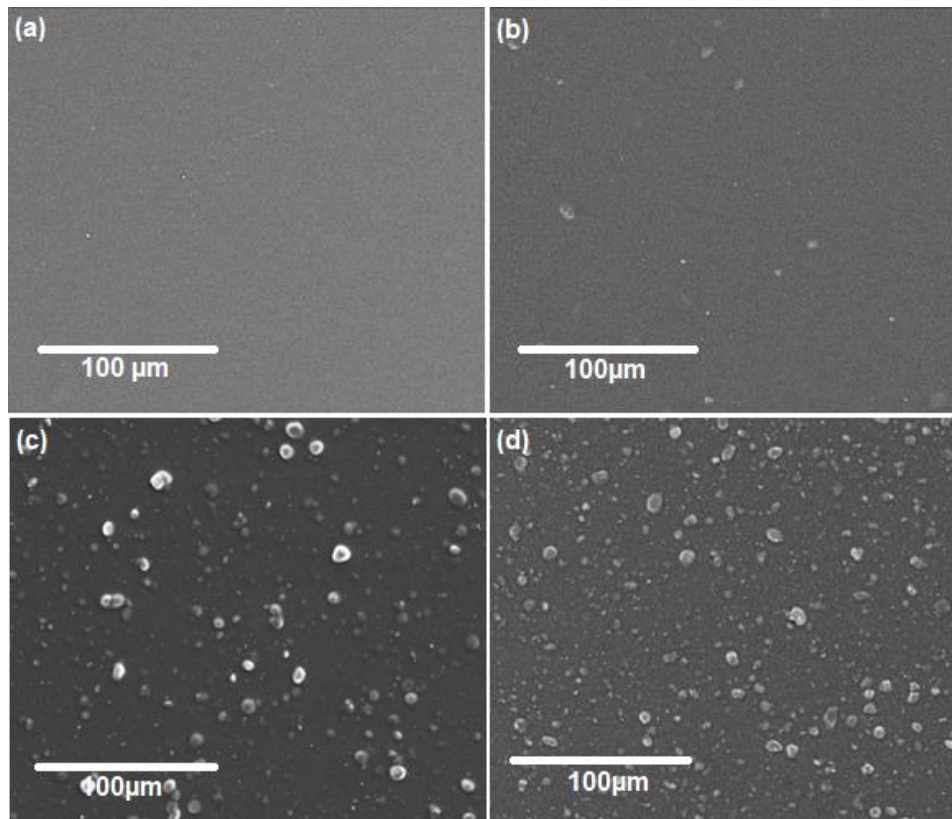


Figura 6. Imágenes representativas de SEM de recubrimientos de a) PVB y con adiciones de partículas de Al_2O_3 de (b) 0.05, (c) 0.6 y (d) 1.2% p/p.

Con el propósito de evaluar si estos recubrimientos pueden retardar la corrosión del acero 1018 en una solución salina, se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (en el apéndice B se presentan los diagramas de Bode y fase). En la Figura 7 se muestran los diagramas de Nyquist ajustados a los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 8, mientras que en la Tabla 1 se muestran los parámetros de ajuste.

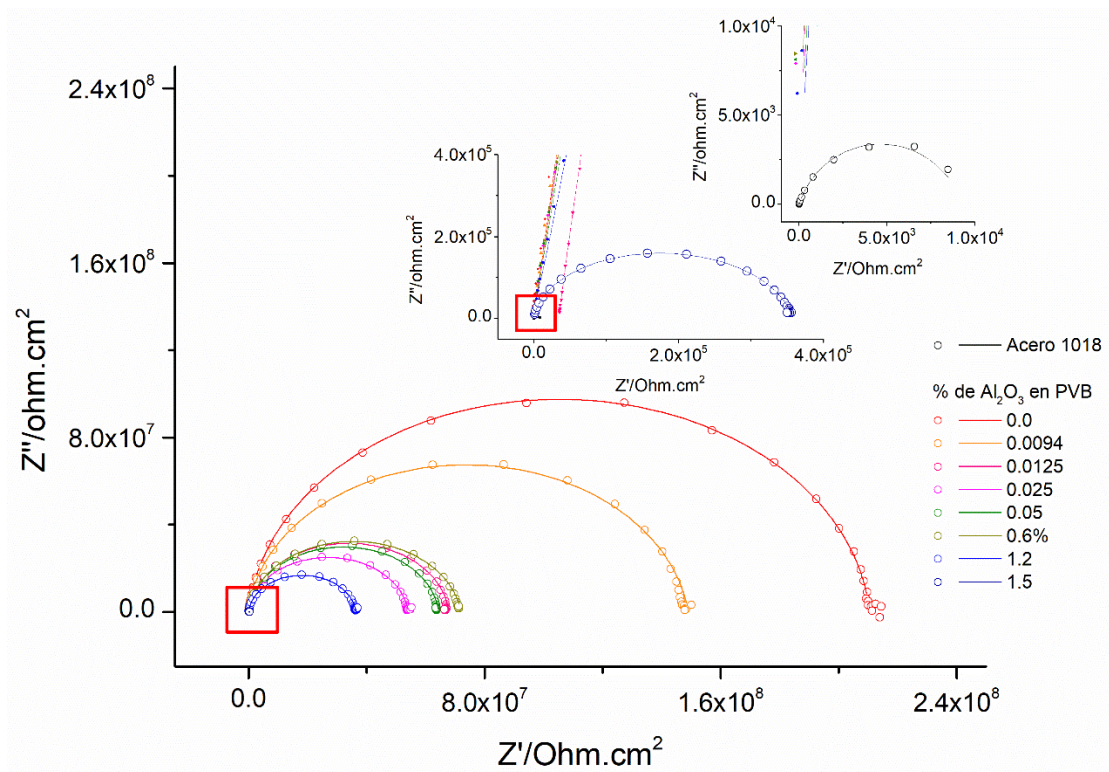


Figura 7. Diagramas de Nyquist (o) y ajustes (—) correspondientes a la impedancia del acero 1018 y los recubrimientos de PVB en contacto con una solución al 3% NaCl.

El parámetro relacionado con la protección del recubrimiento ante la oxidación del acero es la resistencia a la transferencia de carga, la cual es mayor para el recubrimiento de PVB en ausencia de partículas de alúmina (cualitativamente está dada por el diámetro del semicírculo), cuyo valor $2.08 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$ es superior a otros que se informan en la literatura (Shahidi y Golestani, 2018). Aunque los recubrimientos compuestos (PVB - partículas de alúmina) tienen una resistencia a la transferencia de carga mayor con relación al acero 1018 desnudo, en general los valores son 2 o 3

órdenes de magnitud menores que el del recubrimiento sin adición de alúmina. Esto sugiere que la presencia de alúmina favorece la penetración de los iones a través de la película; sin embargo, sale de los alcances de este trabajo proporcionar una explicación a este resultado. De acuerdo a Hao, *et. al*, (2018), para un circuito equivalente como el mostrado en la Figura 8, R2 es inversamente proporcional a los defectos en una película polimérica. El valor de R2 ($2.10 \times 10^8 \Omega\text{cm}^2$) obtenido para el recubrimiento de PVB es al menos 2 órdenes de magnitud mayor que para los recubrimientos de PVB compuestos, lo cual valida los resultados del ajuste realizado.

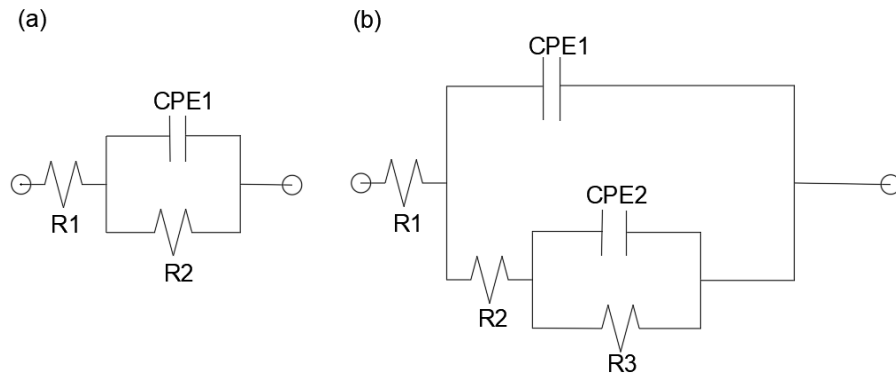


Figura 8. Circuitos equivalentes utilizados en el ajuste de los datos de impedancia del electrodo de acero 1018 (a) desnudo y (b) recubierto con las películas de PVB.

Tabla 1. Parámetros de ajuste para los diagramas de Nyquist de la figura 6.

Muestra	Parámetros del circuito equivalente			
	CPE 1	R2 (Ωcm^2)	CPE 2	R3 (Ωcm^2)
Acero 1018	1.9×10^{-4}	9.23×10^3	-----	-----
PVB (0% Al_2O_3)	1.03×10^{-10}	2.10×10^8	1.05×10^{-10}	2.08×10^8
0.0094% Al_2O_3	1.14×10^{-10}	5.73×10^5	1.34×10^{-10}	1.90×10^8
0.0125% Al_2O_3	1.39×10^{-13}	3.57×10^4	3.86×10^{-10}	6.78×10^7
0.025% Al_2O_3	2.45×10^{-10}	5.04×10^5	1.78×10^{-10}	5.36×10^7
0.05% Al_2O_3	2.86×10^{-10}	1.33×10^6	1.36×10^{-10}	6.32×10^7
0.60% Al_2O_3	2.08×10^{-10}	3.91×10^5	2.38×10^{-10}	7.17×10^7
1.20% Al_2O_3	3.99×10^{-10}	1.10×10^6	1.70×10^{-10}	3.53×10^7
1.50% Al_2O_3	5.99×10^{-12}	1.06×10^4	6.81×10^{-10}	3.48×10^5

4.4 Espumas de vidrio

Las espumas de vidrio se prepararon mezclando el vidrio reciclado, ceniza volante y carburo de silicio como agente espumante. En la Figura 9 se muestran los análisis TGA y DSC realizados a esta mezcla, con el objetivo de determinar su temperatura de transición vítrea y el inicio de la formación de CO₂ a partir de la descomposición del agente espumante. En la curva DSC se identifica un cambio de concavidad, el cual indica que la temperatura de transición vítrea es 588°C; además se observa un pico en 1050°C atribuido a un cambio en la viscosidad (Brown y Kemp, 1998). Por otra parte, en la curva TGA se muestra una ganancia de peso a partir de 650°C, que se atribuye a la reacción del carburo de silicio con el oxígeno del ambiente para formar CO₂. Esto de acuerdo con la ecuación (1).

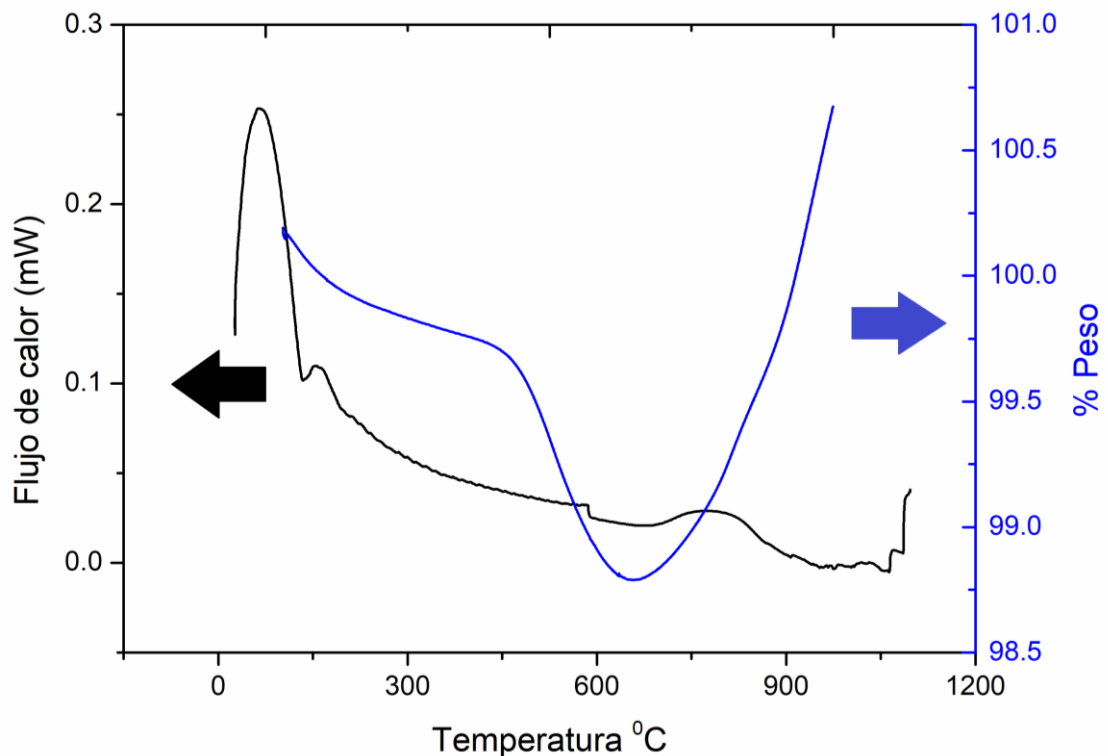
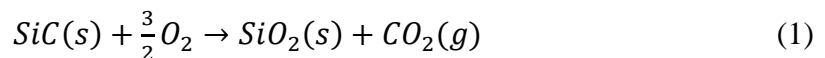


Figura 9. Curvas DSC y TGA de la mezcla de vidrio reciclado, ceniza volante y SiC.

Partiendo del análisis de las curvas DSC y TGA, se establecieron tres temperaturas 588°C, 950°C y 1050°C para verificar lo antes mencionado y para la fabricación de 2 espumas de vidrio de diferentes características. En la Figura 9 se observan las fotografías de los materiales obtenidos, en las que se muestra que la mezcla tratada a la menor temperatura fue sinterizada, mientras que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento los poros de las espumas obtenidas aumentaron de tamaño, y la resistencia a la compresión disminuye (Tabla 2). Además, la porosidad de las espumas se determinó partir de la ecuación (2), cuyo valor se muestra en la Tabla 2.

$$\text{Porosidad} = \frac{1 - \text{densidad aparente}}{\text{densidad de la mezcla}} \times 100 \quad (2)$$

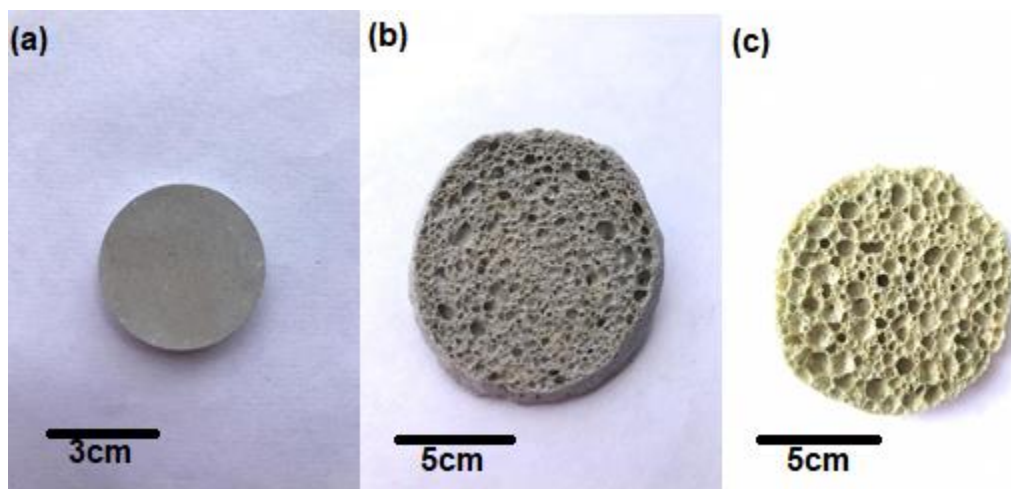


Figura 10. Fotografías digitales de las muestras obtenidas al tratar la mezcla vidrio reciclado + ceniza volante + SiC a la temperatura de (a) 588°C, (b) 950°C y (c) 1050°C.

Tabla 2. Propiedades presentadas por la muestra sinterizada a 588°C y las espumas de vidrio obtenidas a 950°C y 1050°C.

Propiedad	Temperatura (°C)		
	588	950	1050
Densidad aparente (g/cm ³)	1,44	0,365	0,212
Porosidad (%)	-----	39,20	48,64
Esfuerzo de compresión (MPa)	0,84	0,64	0,015

A continuación, se presenta un análisis económico de los costos de materias primas y producción de las espumas de vidrio y recubrimientos a base de PVB, con la perspectiva de incluirlo en un modelo económico circular.

4.5 Estimados de los costos de los productos de valor agregado

Los desechos de vidrio laminado no son comercializados, por lo que su disposición final representa gastos económicos, mientras que las rebabas de PVB del proceso laminado son dispuestas en rellenos sanitarios, por lo que estos desechos (que son mínimos) sumados al PVB reciclado, podrían ser aprovechados. Por otra parte, las cenizas volantes generadas por la industria termoeléctrica son comercializadas a bajo precio debido a su poca demanda. En la Tabla 3 se muestran los costos de estos desechos.

Tabla 3. *Precio de las materias primas para la fabricación de espumas de vidrio y recubrimiento a base de PVB.*

Material	Valor en el mercado
Cenizas volantes	\$90000/ton
Desechos de vidrio laminado	-----
Desechos de PVB	-----
Carburo de silicio	\$130000/lb
Etanol	\$2100/L

Teniendo en cuenta solo los precios de las materias primas se estimaron los costos para la producción de los productos de valor agregado, así un litro de recubrimiento costaría alrededor de \$2100, mientras que el costo de producción de un ladrillo de vidrio espumado de 300 g, es de \$780. Estos valores sugieren que puede ser viable desarrollar recubrimientos para la protección de la corrosión, y ladrillos de espuma de vidrio para aislamiento térmico de paredes de viviendas.

5. Conclusiones

Se ensayaron distintas alternativas para separar los componentes del vidrio laminado, logrando la completa separación del vidrio del PVB debido, por un lado, al tamaño de los fragmentos de vidrio obtenidos en un molino de bolas, así como a la agitación de los desechos del vidrio laminado en la solución alcalina que aceleró la deslaminación evitando la saponificación del PVB.

Se obtuvo una formulación de PVB en etanol con la que se recubrió acero 1018, el cual incrementó en cinco órdenes de magnitud la resistencia a la transferencia de carga en un ambiente salino con la perspectiva de recubrir superficies metálicas de acero al carbono expuestas a ambientes agresivos. La obtención de este recubrimiento involucra costos de producción bajos y una disminución del impacto ambiental al partir de una materia prima reciclada. La incorporación de micropartículas de alúmina disminuye la capacidad protectora del recubrimiento.

Se demostró que es posible fabricar espumas de vidrio a partir de reciclado y desechos de cenizas volantes como materias primas principales, obteniendo una espuma a 950°C con características (densidad y porosidad) similares a los aislantes de paredes de división de viviendas (por ejemplo, poliuretano), y con una resistencia a la compresión superior a estas. Las ventajas de la espuma aquí obtenidas son que: a) no son inflamables, b) pueden mezclarse con cemento y c) no son tóxicas. Por tanto, las espumas de vidrio tienen potencial aplicación en el aislamiento térmico de viviendas.

Los desechos de las industrias del vidrio y la termoeléctrica pueden ser recuperados y convertidos en productos de valor agregado, con costos bajos, aunque sale de los alcances de este trabajo realizar un estudio de factibilidad, se vislumbra que puede ser viable la creación de mercados económicos enmarcados en la economía circular, ya que se disminuye el impacto ambiental asociado a la producción de materias primas al usar materiales reciclados.

6. Recomendaciones

- Optimizar el tiempo y la relación PVB/etanol para obtener la solución del recubrimiento.
- Realizar mediciones de adherencia del recubrimiento de PVB.
- Probar otros agentes espumantes que disminuyan los costos de fabricación de espumas de vidrio.
- Evaluar otras temperaturas de espumado con la finalidad de optimizar las características del vidrio espumado.
- Realizar un estudio de factibilidad para la producción del recubrimiento anticorrosivo de PVB y el vidrio espumado que involucre la inversión en equipos.

Referencias bibliográficas

- Bai, J., Yang, X., Xu, S., Jing, W., y Yang, J. (2014). Preparation of foam glass from waste glass and fly ash. *Materials Letters*, 136, 52-54.
- Brown, M. E. (2001). *Introduction to thermal analysis: techniques and applications* (Vol. 1). 2^{da} ed. Reino Unido: Springer Science & Business Media.
- Brown, M. E., y Kemp, R. B. (1998). *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. P. K. Gallagher (Ed.). Nueva York: Elsevier
- Callister, W. D., Rethwisch, D. G., Molera Solà, P., y Ballesteros, N. S. (2016). *Ciencia e ingeniería de materiales* (Vol. 1). 3^{ra} ed. Nueva York: Reverté
- Davis, J. R., Mills, K. M., y Lampman, S. R. (1990). *Metals handbook*. Vol. 1. Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys. Ohio 44073, USA: ASM International
- Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy* (p. 41). Nueva York: Springer.
- García-Barragán, J. F., Eyckmans, J., y Rousseau, S. (2019). Defining and measuring the circular economy: A mathematical approach. *Ecological Economics*, 157, 369-372.
- Hao, L., Lv, G., Zhou, Y., Zhu, K., Dong, M., Liu, Y., y Yu, D. (2018). High performance anti-corrosion coatings of poly (vinyl butyral) composites with poly n-(vinyl) pyrrole and carbon black nanoparticles. *Materials*, 11(11), 2307.
- Lehmacher, W. (2015). *Globale supply chain: technischer fortschritt, transformation und circular economy*. 2^{da} ed. Nueva York: Springer-Verlag.
- Macdonald, J. R., y Barsoukov, E. (2005). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. *History*, 1(8), 1-13.

- Mistry, B. D. (2009). Chemistry (UV, IR, PMR, JCNMR and Mass spectroscopy). A handbook of spectroscopic data, 1.
- Mittal, K. L. (2008). Contact angle, wettability and adhesion, volume 5. CRC press.
- Ofori-Sarpong, G., & Amankwah, R. K. (2011). Comminution environment and gold particle morphology: Effects on gravity concentration. *Minerals Engineering*, 24(6), 590-592.
- Olabisi, O., y Adewale, K. (2016). Handbook of thermoplastics. 2^{da} ed. Londres: CRC press
- Piratoba Morales, U., Mariño Camargo, Á., & Olaya Flórez, J. J. (2010). Impedancia electroquímica-interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. *Dyna*, 77(164).
- Roberge, P. R. (2000). Handbook of corrosion engineering. 3^{ra} ed. Nueva York: McGraw-Hill
- Salmang, H. (1962). Fundamentos físico-químicos de la fabricación del vidrio (No. NK5104. S24 1962)
- Sastri, V. S. (2015). Challenges in corrosion: costs, causes, consequences, and control. Nueva York: John Wiley & Sons.
- Scheffler, M., y Colombo, P. (Eds.). (2006). Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. Nueva York: John Wiley & Sons
- Shahidi, M., & Golestani, G. (2018). A new polymeric nanocomposite coating for corrosion protection of carbon steel in HCl solution. *Progress in color, colorants and coatings*, 11(1), 1-8.
- Shourgeshty, M., Aliofkhaezai, M., Karimzadeh, A., & Poursalehi, R. (2017). Corrosion and wear properties of Zn–Ni and Zn–Ni–Al₂O₃ multilayer electrodeposited coatings. *Materials Research Express*, 4(9), 096406.

- Stewart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Gran Bretaña: John Wiley & Sons.
- Tupy, M., Mokrejs, P., Merinska, D., Svoboda, P., & Zvonicek, J. (2014). Windshield recycling focused on effective separation of PVB sheet. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(4)
- Tupy, M., & Petránek, V. (2014). Use of recycled PVB as a protection against carbonation. *World academy of science, engineering and technology. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 8(6), 541-544.
- Villamizar, W., Casales, M., Martínez, L., Chacon-Naca, J. G., & Gonzalez-Rodriguez, J. G. (2007). Effect of chemical structure of hydroxyethyl imidazolines inhibitors on the CO₂ corrosion in water–oil mixtures. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(2), 193-201
- Wang, H., Chen, Z., Ji, R., Liu, L., & Wang, X. (2018). Integrated utilization of high alumina fly ash for synthesis of foam glass ceramic. *Ceramics International*, 44(12), 13681-13688.
- Xiong, L., Liu, J., Yu, M., & Li, S. (2019). Improving the corrosion protection properties of PVB coating by using salicylaldehyde@ZIF-8/graphene oxide two-dimensional nanocomposites. *Corrosion Science*, 146, 70-79.

Apéndices

Apéndice A. Caracterización cualitativa de cenizas volantes obtenidas por difracción de rayos X.

Fase	Fórmula	2 θ (grados)	Intensidad
Cuarzo	SiO ₂	20.75,26.53,50.0.5 y 59.85	Alta
Mullita	Al(Al _{0.83} Si _{1.08}) _{4.85}	26.20,16.34,40.78	Alta
Berlinita	AlPO ₄	26.41	Baja
Magnetita	Fe ₃ O ₄	35.52	Baja
Hematita	Fe ₂ O ₃	33.14	Media
Rutilo	TiO ₂	27.08	Baja
Anatasa	TiO ₂	25.71	Baja

Apéndice B. Diagramas de Bode y Fase correspondientes a la impedancia del acero 1018 y los recubrimientos de PVB en contacto con una solución al 3% NaCl

