

ESPUMAS DE VIDRIO Y RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS A BASE DE BUTIRAL DE POLIVINILO OBTENIDOS A PARTIR DE DESECHOS DE VIDRIO LAMINADO Y CENIZAS VOLANTES

Cristian Rodríguez¹, Ángel M. Meléndez^{2}*

1: Ingeniero metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, GIMBA-CMN, sede de investigaciones Guatiguará, Piedecuesta, Santander, Colombia.

2: Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Industrial de Santander, GIMBA-CMN, sede de investigaciones Guatiguará, Piedecuesta, Santander, Colombia.

* E-Mail: angelemet@gmail.com

RESUMEN

Aquí se determinó que una combinación de tratamientos mecánicos y químicos realizados a desechos de vidrio laminado permite la separación completa de sus componentes, el vidrio templado y el butiral de polivinilo (PVB), lo cual hizo viable su recuperación y reciclaje para generar productos con valor agregado. El etanol fue elegido como el disolvente adecuado para preparar recubrimientos compuestos de PVB resistentes a la corrosión; además, se agregaron micropartículas de óxido de aluminio para aumentar su capacidad de resistencia a la corrosión. Una serie de películas a base de PVB se depositaron sobre sustratos de acero 1018 mediante la técnica de recubrimiento por rotación. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido mostraron que los recubrimientos fueron homogéneos y sin grietas. El comportamiento a la corrosión de estos recubrimientos en una solución de NaCl al 3,0% se investigó por espectroscopia de impedancia electroquímica. La resistencia a la transferencia de carga del recubrimiento de PVB es al menos dos órdenes de magnitud mayor que la de los recubrimientos de PVB con Al₂O₃. Estos resultados indican que la incorporación de Al₂O₃ tiene un efecto perjudicial sobre el recubrimiento de PVB. Por otra parte, se realizaron análisis térmicos a mezclas de cenizas volantes, SiC y el vidrio recuperado con la finalidad de establecer las condiciones para obtener espumas de vidrio. A los materiales obtenidos se les determinó el grado de porosidad y se les realizaron ensayos de compresión. El vidrio obtenido a 950 °C podría ser un material poroso prometedor para aplicaciones de aislamiento térmico.

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

GLASS FOAMS AND PVB BASED POLYMER COATINGS OBTAINED FROM LAMINATED GLASS WASTE AND FLYING ASHES

ABSTRACT

Herein, it was determined that a combination of mechanical and chemical treatments performed on laminated glass waste leads to complete separation of its components, tempered glass and polyvinyl butyral (PVB). Thus, it was possible to recover and recycle both components to generate value-added products. On the one hand, ethanol was chosen as the suitable solvent to develop corrosion

resistant coatings composed of PVB. Aluminum oxide microparticles were added to enhance the corrosion resistant capacity of PVB. Thereby, PVB-based films were deposited on 1018 steel substrates by spin-coating technique. Scanning electron microscopy observations revealed that the coatings were homogeneous and crack-free. The corrosion behavior of these coatings in 3.0% NaCl solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy measurement. The charge-transfer resistance of PVB coating is at least two orders of magnitude higher than that of coatings composed of Al_2O_3 microparticles loaded PVB. These results indicate that the incorporation of Al_2O_3 has a detrimental effect on PVB coating. On the other hand, thermal analysis were carried out on mixtures of fly ash, silicon carbide and the recovered glass in order to establish the conditions for obtaining glass foams. The degree of porosity for the obtained materials was determined and compression tests were also performed. The glass obtained at 950 °C could be a promising porous material for thermal insulation applications.

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

1. INTRODUCCIÓN

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. Esto ha generado el deterioro del medio ambiente, por lo que es necesario un modelo de economía circular en el que los desechos sean aprovechados y convertidos en productos con valor agregado. Actualmente, los residuos de la industria del vidrio laminado representan un reto para su reutilización, ya que la gran capacidad de adherencia al vidrio de la capa polimérica a base de butiral de polivinilo (PVB), que se utiliza para impedir el desprendimiento de fragmentos de vidrio en caso de rotura, dificulta el reciclaje de ambos elementos [1]; esto se debe a la gran afinidad entre los grupos amino del PVB y silano del vidrio [2].

Hasta donde se sabe, no existen técnicas de reciclado del vidrio laminado, por lo que en la situación más favorable se realiza la separación mecánica de sus componentes, utilizando el PVB con vidrio adherido como combustible [3]. Así, aunque el PVB podría ser reutilizado en la fabricación de vidrio laminado nuevamente o como endurecedor en mezclas con otros termoplásticos [4,5], las impurezas remanentes de vidrio dificultan estas aplicaciones. En lo que respecta a los desechos del vidrio laminado, se ha propuesto la producción de concreto autocompactante incorporando agregados gruesos de concreto reciclado y agregados gruesos de vidrio reciclado de los desechos de parabrisas de autos [6]. Por otra parte, la contaminación ocasionada por las cenizas volantes generada por la industria termoeléctrica representa un problema ambiental y de salud [7]. Por tanto, en este trabajo, se investiga una alternativa para obtener a) espumas de vidrio y b) recubrimientos poliméricos a base de PVB, aprovechando los desechos de vidrio laminado y cenizas volantes como materia prima.

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

Los residuos de vidrio laminado fueron proporcionados por la empresa Vidrios de Seguridad de Antioquia (VISA S.A.), mientras que la caracterización de las cenizas volantes puede consultarse en la referencia [8]. El carburo de silicio (SiC) y las partículas de alúmina (Al_2O_3) fueron adquiridos con un tamaño de partícula de 17 μm y 0,05 μm , respectivamente. El etanol y el cloruro de sodio (NaCl) utilizados fueron de grado reactivo.

2.2. Recubrimiento

Con la finalidad de separar al PVB del vidrio, se realizó una modificación a un tratamiento propuesto previamente [1]. Brevemente, desechos de vidrio laminado fueron fragmentados en un molino de bolas por 1 h, los cuales se trataron en una solución acuosa de NaOH 0,2 M a 97 °C, agitada a 400 rpm por 1 h. A diferencia de lo informado por Tupy y otros [1], con esta modificación se consiguió la separación total de los componentes del vidrio laminado, lo cual se consiguió después de probar la fragmentación del vidrio en un pulverizador de anillos y en un molino de bolas para los tiempos de molienda de (30, 45, 60 y 90) min, ya que se ha informado que según el equipo de molienda empleado el producto resulta con características diferentes [9]. Posteriormente, se disolvieron 2,0 g de PVB por cada 20 mL de etanol, con agitación de 900 rpm durante 24 h. En esta solución se dispersaron partículas de Al₂O₃ de 0,05 µm en una proporción de: 0,0094, 0,0125, 0,025, 0,05, 0,6, 1,2 y 1,5 % p/p. Cada recubrimiento se depositó por el método de rotación a 863 rpm sobre electrodos de disco de acero 1018 (5 mm de diámetro) embebidos en teflón, finalmente los recubrimientos fueron curados por 12 h a 50 °C.

Los recubrimientos se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y se evaluaron por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una solución al 3% de NaCl. Se utilizó un potenciostato/galvanostato Aultolab PGSTAT302N y una celda convencional de tres electrodos. Un electrodo de Ag/AgCl/KCl (3M) en un capilar de Luggin se usó como electrodo de referencia, una barra de grafito de alta pureza fue usada como electrodo auxiliar y cada uno de los electrodos de acero 1018 desnudo y recubiertos fueron usados como electrodo de trabajo. Las medidas fueron realizadas suministrando una señal de potencial sinusoidal de 10 mV de amplitud alrededor del potencial de circuito abierto (OCP) en un intervalo de frecuencia de 100 kHz–10 mHz y los resultados fueron ajustados a dos modelos de circuitos equivalentes distintos (uno para el acero desnudo y otro para el acero recubierto) para lo cual se usó el software Zview.

2.3. Espumas de vidrio

Se mezclaron (p/p) 84% polvo de vidrio, 15% de ceniza volante y 1% SiC en un molino de mortero. La mezcla fue compactada bajo una carga de 6.000 psi y se analizó mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en presencia de O₂ y N₂ respectivamente. Las probetas fueron secadas a 120 °C durante 12 h. Las muestras fueron tratadas a distintas temperaturas, se les realizaron ensayos de compresión en una máquina de ensayos mecánicos universal Bionix 858 MTS a una velocidad de avance de 0,5 mm/min y se determinó la porosidad de las espumas a partir de la ecuación (1) [10].

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

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Tanto la lámina de PVB como el vidrio separado quedaron libres de residuos del otro componente (vidrio o PVB, respectivamente), como se muestra en la Figura 1. Es importante mencionar que en el molino también se obtuvo un polvo fino del vidrio libre de PVB, el cual fue usado junto con los fragmentos de vidrio reciclado de tamaño entre 0,5 cm y 1,0 cm (Figura 1b) para la preparación de las espumas.

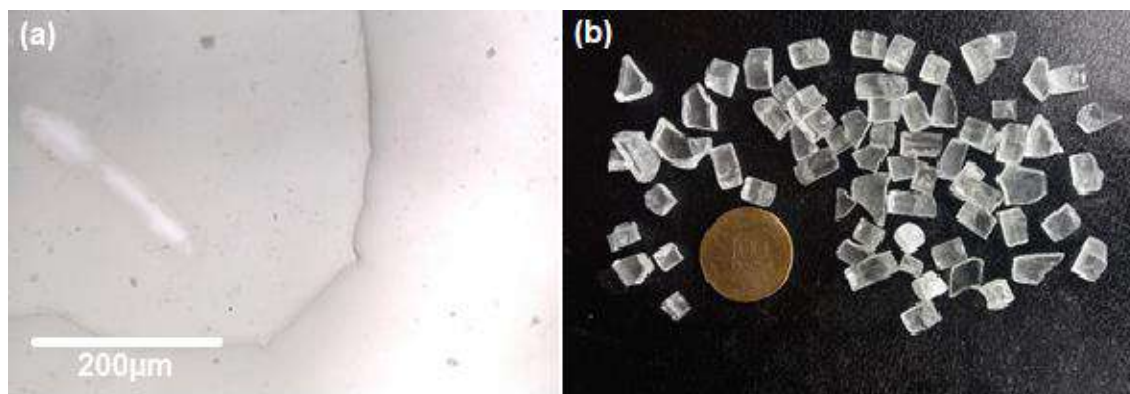


Figura 1. Imágenes representativas de (a) una lámina de PVB y (b) el vidrio recuperado mediante separación mecánica asistida químicamente con una solución de NaOH 0,2 M.

3.1. Caracterización del componente polimérico recuperado

En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR de una lámina pristina de PVB y una recuperada por el tratamiento aquí presentado, estos no muestran diferencias significativas entre si, lo que sugiere que el plastificante (sebacato de dibutilo) no fue saponificado [1]. Ambos espectros muestran 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 [11].

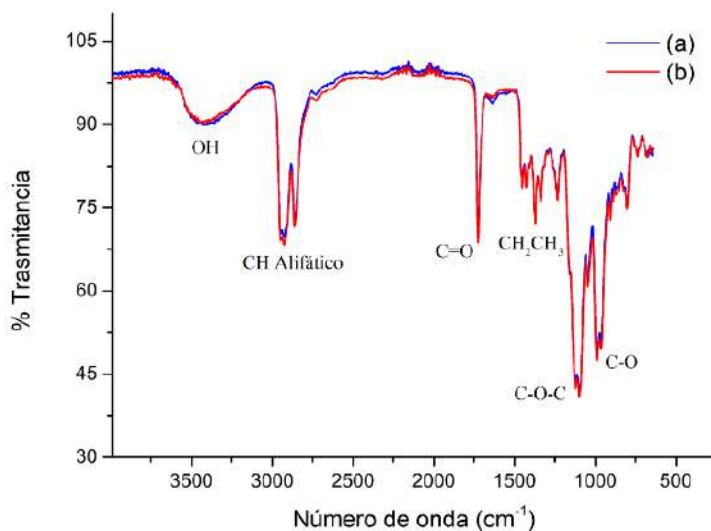


Figura 2. Espectros IR de PVB (a) pristino y (b) recuperado mediante tratamiento alcalino.

3.2. Evaluación de los recubrimientos poliméricos a base de PVB

En la Figura 3 se muestran los diagramas de Nyquist con sus respectivos ajustes, mientras que en la Tabla 1 se muestran los parámetros de los modelos de circuito. La resistencia a la transferencia de carga es mayor para el recubrimiento de PVB en ausencia de partículas de alúmina, que cualitativamente está dada por el diámetro del semicírculo en los diagramas de Nyquist [12]. 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 Al_2O_3 . Esto sugiere que la presencia de alúmina favorece la penetración de los iones a través de la película. De acuerdo con Hao y otros [13], el elemento de resistencia R2 es inversamente proporcional a los defectos en una película polimérica; por lo que el valor de R2 obtenido para el recubrimiento de PVB ($2,10 \times 10^8 \text{ Wcm}^2$), que es al menos 2 órdenes de magnitud mayor que para los recubrimientos de PVB compuestos, valida los resultados del ajuste realizado y confirma que las partículas de alúmina inducen defectos en la película a través de los cuales los iones percolan en su camino hacia el acero.

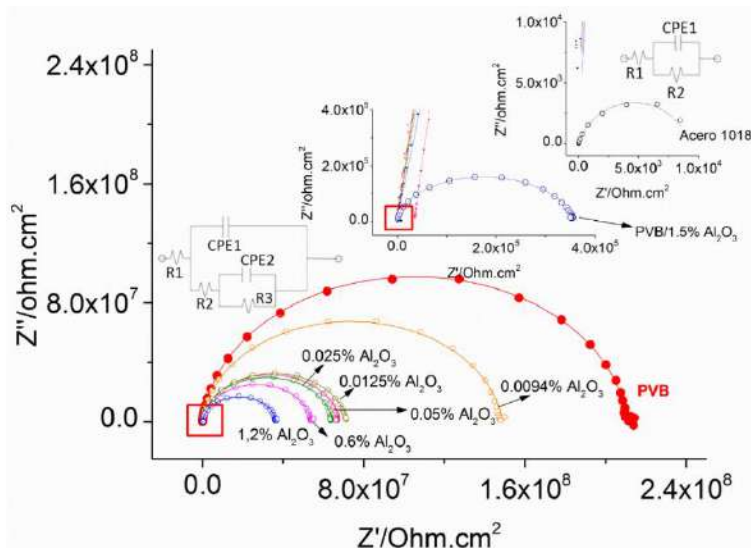


Figura 3. Diagramas de Nyquist (o) y ajustes (—) a los circuitos equivalentes mostrados en la figura correspondientes a la impedancia del acero 1018 y los recubrimientos de PVB en contacto con una solución al 3% de NaCl.

Tabla 1. Datos de impedancia para el acero 1018 desnudo y los recubrimientos a base de PVB.

Muestra	Parámetros del circuito equivalente			
	CPE 1	R2 (Wcm ²)	CPE 2	R3 (Wcm ²)
Acero 1018	$1,90 \times 10^{-4}$	$9,23 \times 10^3$	-	-
PVB (0% Al_2O_3)	$1,03 \times 10^{-10}$	$2,10 \times 10^8$	$1,05 \times 10^{-10}$	$2,08 \times 10^8$
0,0094% Al_2O_3	$1,14 \times 10^{-10}$	$5,73 \times 10^5$	$1,34 \times 10^{-10}$	$1,90 \times 10^8$
0,0125% Al_2O_3	$1,39 \times 10^{-13}$	$3,57 \times 10^4$	$3,86 \times 10^{-10}$	$6,78 \times 10^7$
0,025% Al_2O_3	$2,45 \times 10^{-10}$	$5,04 \times 10^5$	$1,78 \times 10^{-10}$	$5,36 \times 10^7$
0,050% Al_2O_3	$2,86 \times 10^{-10}$	$1,33 \times 10^6$	$1,36 \times 10^{-10}$	$6,32 \times 10^7$
0,600% Al_2O_3	$2,08 \times 10^{-10}$	$3,91 \times 10^5$	$2,38 \times 10^{-10}$	$7,17 \times 10^7$
1,200% Al_2O_3	$3,99 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^6$	$1,70 \times 10^{-10}$	$3,53 \times 10^7$
1,500% Al_2O_3	$5,99 \times 10^{-12}$	$1,06 \times 10^4$	$6,81 \times 10^{-10}$	$3,48 \times 10^5$

3.3. Espumas de vidrio

En la Figura 4 se muestran los análisis de termogravimetría (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizados a una mezcla de vidrio, ceniza volante y carburo de silicio. En la curva DSC se identifica un cambio de concavidad a 588 °C, el cual indica la temperatura de transición vítrea; además se observa un pico en 1.050 °C atribuido a un cambio en la viscosidad [14]. En la curva TGA se muestra una ganancia de peso a partir de 650°C, que se atribuye de acuerdo con la ecuación (2) a la formación de CO₂ [10].

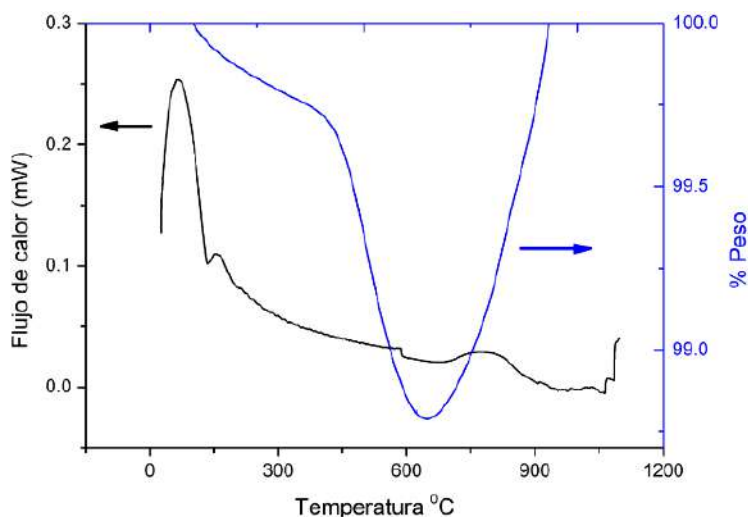
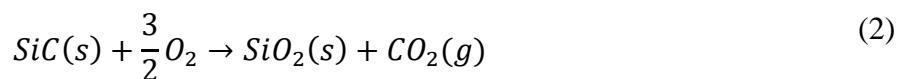


Figura 4. Curvas DSC y TGA correspondientes a una mezcla de vidrio reciclado, ceniza volante y carburo de silicio.

Así, se establecieron las temperaturas de 588 °C, 950 °C y 1.050 °C para obtener las espumas de vidrio. En la Figura 5 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, mientras que la resistencia a la compresión disminuyó (Tabla 2).

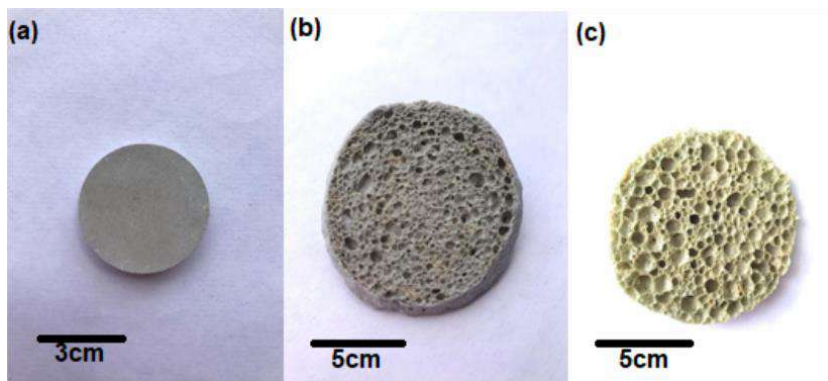


Figura 5. Fotografías digitales representativas de la mezcla vidrio reciclado + ceniza volante + SiC obtenida a la temperatura de (a) 588°C, (b) 950°C y (c) 1.050°C.

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 (gcm ⁻³)	1,44	0,365	0,212
Porosidad (%)	-	39,20	48,64
Esfuerzo de compresión (MPa)	0,840	0,640	0,015

Los resultados obtenidos muestran que a mayor temperatura de tratamiento la porosidad de las espumas de vidrio aumenta, lo que implica una mayor capacidad de aislamiento térmico [13]; sin embargo, la porosidad y la resistencia a la compresión resultan inferiores a los reportados en la literatura [10]. Esto se atribuye posiblemente a que un exceso de agente espumante llevó a la formación de poros de gran tamaño localizado en zonas preferenciales [14], lo que ocasionó que la distribución de la carga no sea uniforme en todo el material, ocasionando una disminución de la resistencia a la compresión.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvo una formulación de PVB en etanol con la que se recubrió un acero 1018, el cual incrementó en cinco órdenes de magnitud su resistencia a la transferencia de carga en un ambiente salino; además, la incorporación de micropartículas de alúmina en el recubrimiento de PVB disminuye su capacidad protectora. Por otra parte, se demostró que es posible fabricar espumas de vidrio, a partir de vidrio laminado reciclado y cenizas volantes como materias primas principales, con una densidad y una porosidad característica de un material aislante térmico.

5. AGRADECIMIENTOS

A los laboratorios y grupos de investigación del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), a las Escuelas de Geología, Ingeniería Mecánica y Metalúrgica, y al decanato de la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas por el apoyo para conformar el semillero de investigación en "Agua, valorización de residuos no metálicos y medio ambiente". Agradecemos los valiosos comentarios del revisor.

6. REFERENCIAS

- [1] Tupy, M., Mokrejs, P., Merinska, D., Svoboda, P., Zvonicek, J., "Windshield recycling focused on effective separation of PVB sheet", *Journal of Applied Polymer Science*, 131(4), 39879-39879, 2014.
- [2] Harding, P., Berg, J. "The adhesion promotion mechanism of organofunctional silanes". *Journal of Applied Polymer Science* 67, 1025-1033, 1998.
- [3] Lombardi, L., Carnevale, E., Corti, A. "A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste". *Waste Management* 37, 26-44, 2015.
- [4] Olabisi, O., Adewale, K. "Handbook of thermoplastics". CRC press, 2016.
- [5] Ticiane-Sanches, V., Raymonde-Demarquette, N. "Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier." *European Polymer Journal* 44(3), 755-768, 2008.

- [6] Arabi, N., et al. "Valorization of recycled materials in development of self-compacting concrete: Mixing recycled concrete aggregates–Windshield waste glass aggregates." *Construction and Building Materials* 209, 364-376, 2019.
- [7] Kravchenko, J., Lyerly, H. K. "The impact of coal-powered electrical plants and coal ash impoundments on the health of residential communities", *North Carolina Medical Journal*, 79(5), 289-300, 2018.
- [8] Hernández, J.A., Hernández, M.L. "Evaluación estructural y eléctrica de los polímeros conductores de anilina y pirrol dopados con cenizas volátiles y clinker". Tesis de grado Universidad Industrial de Santander, 2009.
- [9] Ofori-Sarpong, G., Amankwah, R. K. "Comminution environment and gold particle morphology: Effects on gravity concentration". *Minerals Engineering*, 24(6), 590-592. (2011).
- [10] Bai, J., Yang, X., Xu, S., Jing, W., Yang, J. "Preparation of foam glass from waste glass and fly ash", *Materials Letters*, 136, 52-55, 2014.
- [11] Mistry, B. D., "Handbook of Spectroscopic Data: Chemistry - UV, IR, PMR, CNMR and Mass Spectroscopy", Oxford Book Company, Delhi, 2009.
- [12] Shahidi, M., Golestani, G., "A new polymeric nanocomposite coating for corrosion protection of carbon steel in HCl solution", *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 11(1), 1-8, 2018.
- [13] Hao, L., Lv, G., Zhou, Y., Zhu, K., Dong, M., Liu, Y., Yu, D. "High performance anti-corrosion coatings of poly (vinyl butyral) composites with poly n-(vinyl) pyrrole and carbon black nanoparticles", *Materials*, 11(11), 2307, 2018.
- [14] Brown, M. E., Kemp, R. B. "Handbook of thermal analysis and calorimetry" P. K. Gallagher (Ed.), Elsevier, Nueva York, 1998.
- [13] Binner, J. *Ceramic foams*. En: Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. Scheffler, M., Colombo, P. (Eds.), John Wiley & Sons (2006). p. 42.
- [14] Wang, Hao, et al. "Integrated utilization of high alumina fly ash for synthesis of foam glass ceramic." *Ceramics International* 44(12) 13681-13688 (2018).