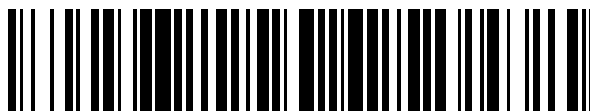


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 914**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

B29B 17/04 (2006.01)

C03C 11/00 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C03C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2016** **E 16425023 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 3216825**

54 Título: **Método para el reciclaje de residuos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2020

73 Titular/es:

UNIVERSITA'DEGLI STUDI DI TRIESTE (100.0%)
Piazzale Europa 1
I-34127 Trieste, IT

72 Inventor/es:

CANIATO, MARCO y
TRAVAN, ANDREA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 757 914 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para el reciclaje de residuos

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un método para el reciclaje de residuos, tales como, por ejemplo, fibra de vidrio, fibras de vidrio y fibras de carbono. La invención se refiere además a un material compuesto con un grado elevado de porosidad que puede obtenerse a partir de residuos mediante el método de la invención y a la utilización del material compuesto para aplicaciones que implican la absorción del sonido, el aislamiento acústico y el aislamiento térmico.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los materiales compuestos que contienen una resina termoendurecible y fibras de otro material, por ejemplo fibras de vidrio y fibras de carbono, han revolucionado algunos sectores de la industria por su rendimiento físico y potenciales aplicaciones. La demanda de materiales compuestos está experimentando un rápido crecimiento y se prevé que la demanda global se incrementará en el futuro. Debido a que está creciendo la demanda de materiales compuestos, resulta evidente que la cuestión de la gestión de residuos resultará de máxima importancia para las empresas.

La eliminación de productos fabricados obtenidos a partir de materiales compuestos, en particular termoendurecibles, se está convirtiendo en un problema y en un coste para sectores tales como los sectores aerospacial y del automóvil, así como los sectores de la construcción y náutico.

Desde el punto de vista técnico, los materiales compuestos resultan difíciles de reciclar debido a la naturaleza heterogénea de su composición, ya que contienen numerosos ingredientes. Entre los materiales compuestos, los termoendurecibles obtenidos a partir de la unión de una fibra de refuerzo (por ejemplo una fibra de vidrio o fibra de carbono) y una matriz polimérica termoendurecible resultan particularmente problemáticos en términos de posibilidades de eliminación y reciclaje. De hecho, la matriz polimérica, que habitualmente es una resina epoxi o una resina de poliéster, no puede fundirse y remodelarse con una forma diferente debido a que la naturaleza química de las resinas termoendurecibles no lo permite. En consecuencia, los materiales compuestos termoendurecibles normalmente se envían a vertederos y, al no ser degradables, el coste de su eliminación puede resultar muy elevado.

Recientemente se han desarrollado métodos de reciclaje para los materiales compuestos que se basan en tres principios generales: 1) reducción del material a polvos y utilización del mismo en nuevas formulaciones; 2) combustión o pirólisis del material, y 3) despolimerización química de la matriz resinosa.

Uno de los materiales compuestos más ampliamente disponibles y utilizados, por ejemplo en la producción de barcos veleros, es la fibra de vidrio, obtenida mediante la unión de una matriz de resina epoxi termoendurecible y fibra de vidrio. El descubrimiento de estos materiales revolucionó por completo el modo de producción de barcos; progresivamente se fueron evitando la madera y el metal y fueron sustituidos prácticamente por completo por el nuevo material. Las fibras de vidrio ofrecen una elevada resistencia mecánica, mientras que la matriz polimérica sirve para distribuir las tensiones de una manera uniforme. Su excelente resistencia, elasticidad, ligereza, resistencia a la corrosión, bajo coste y sencillez de trabajo y modelado lo hacen perfecto para la construcción de barcos.

Sin embargo, para este material también existen problemas de eliminación, debido a las propiedades de los materiales compuestos.

En los últimos años han surgido empresas especializadas en el desguace de barcos que han llegado al final de su ciclo vital. El procedimiento se inicia con el desmontaje de la unidad hasta el componente más pequeño. Se envía todo lo reciclable (aproximadamente el 10%) a centros especiales, mientras que el resto se envía para la eliminación de residuos o a incineradores.

Actualmente, los métodos de tratamiento de los cascos de fibra de vidrio son:

- la demolición térmica no oxidante (pirólisis), mediante la cual puede obtenerse gas natural sintético ("syngas"), así como residuos sólidos (las fibras de vidrio); sin embargo, este método incluye la utilización de cantidades muy grandes de energía calorífica para alcanzar las temperaturas necesarias;
- la reducción de la fibra de vidrio en fragmentos, la adición de un adhesivo y la reutilización de la misma en otros productos mediante prensado en caliente o extrusión; este procedimiento presenta un consumo energético que es inferior al anterior, aunque sólo puede reciclar fragmentos de determinadas dimensiones y no, por ejemplo, los polvos que producen durante la trituración.

Al igual que los materiales compuestos que presentan una matriz termoendurecible, los polvos de vidrio procedentes de residuos industriales resultan difíciles de reciclar. La recuperación industrial es lo que ocurre cuando, en el vertedero, una vez se ha recuperado la máxima cantidad posible de vidrio, queda un grosor de polvos finos para los

que no puede encontrarse ningún destino aparte de la eliminación. La dificultad para reciclar polvos de vidrio está relacionada con la necesidad de llevar a cabo un tratamiento térmico a temperatura elevada (típicamente 650-900°C) y a la utilización de agentes espumantes que liberan diversos tipos de sustancias tóxicas y dañinas al aire.

5 La necesidad de encontrar nuevos métodos de reciclaje sigue existiendo en el sector de los materiales compuestos y los polvos de vidrio procedentes de residuos industriales; métodos que deben resultar ventajosos desde el punto de vista económico, en el sentido de un uso limitado de energía, y que también deben presentar un bajo impacto medioambiental.

10 La patente US nº 5.382.285 da a conocer una espuma porosa que puede obtenerse mediante la mezcla de polisacárido, agua y serrín como aditivo, gelificando la dispersión y liofilizando el gel.

El documento nº WO 2012/166832 da a conocer materiales porosos mediante la combinación de nanoarcilla con polisacárido para formar una dispersión, formando una mezcla gelificada y liofilizando para formar un nanocompuesto poroso. La dispersión puede comprender además materiales fibrosos celulósicos, tales como fibras de celulosa reciclada procedente de cartones y papel prensa.

La presente invención da a conocer un método de reciclaje de residuos, en particular de materiales compuestos (preferentemente termoendurecibles) y productos residuales del vidrio obtenidos del procesamiento industrial. Los materiales compuestos que son reciclables mediante el método de la invención son preferentemente: fibra de vidrio y fibra de carbono en una matriz polimérica. El método de la invención resulta muy ventajoso desde el punto de vista económico y medioambiental, ya que todo el procedimiento se lleva a cabo sin utilizar solventes químicos, sin emisiones contaminantes a la atmósfera, únicamente utilizando agua en un circuito cerrado (y, por lo tanto, reciclada y que no se desperdicia) y energía eléctrica.

25 El método de la invención permite además producir productos innovadores con niveles elevados de porosidad que pueden utilizarse en diversos sectores, tales como los aislamientos acústicos y térmicos.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

30 La presente invención se refiere a un método para el reciclaje de residuos, preferentemente materiales compuestos o vidrio procedente de residuos industriales, que comprende las etapas de:

- 1) reducir los residuos a polvos mediante molienda,
- 2) preparar una suspensión de un polisacárido como agente de entrecruzamiento en agua,
- 3) añadir los polvos obtenidos en el punto 1) a la suspensión del punto 2),
- 4) someter la mezcla del punto 3) a agitación para formar un hidrogel,
- 5) liofilizar el hidrogel, obteniendo una espuma porosa, en la que dichos residuos son un material compuesto o vidrio procedente de residuos industriales.

40 En una realización de la invención, en el caso de que los residuos que deben reciclarse sean vidrio procedente de residuos industriales, la espuma porosa obtenida en la etapa 5) puede someterse a una etapa de sinterización para incrementar el rendimiento mecánico de la misma.

45 Por otra parte, en el caso de que los residuos que deben reciclarse sean un material compuesto y, por lo tanto, presenten una matriz polimérica, en lugar de la sinterización, con el objetivo de incrementar el rendimiento mecánico de la misma, en el punto 3) puede añadirse un agente ligante, por ejemplo polietileno.

50 En una realización preferente, durante la etapa 5), liofilización, la mezcla se somete a un tratamiento de ultrasonidos con el objetivo de poder regular las dimensiones de las celdas porosas y controlar el procedimiento de congelación y posterior eliminación del agua de una manera controlada y no aleatoria. De hecho, la utilización de ultrasonidos proporciona un control muy preciso de dichos parámetros.

La invención se refiere además a una espuma porosa que puede obtenerse con el método de reciclaje de la invención. En el caso de que la liofilización y la sinterización se lleven a cabo en un molde, por ejemplo con forma de panel, la espuma obtenida al terminar el procedimiento del método adopta la forma del molde utilizado y, por lo tanto, se convierte en un producto manufacturado utilizable en diversos sectores, por ejemplo en el sector de la construcción, con propiedades de absorción del sonido, insonorizantes y termoaislantes. Otros sectores para la utilización del producto manufacturado de la invención son: en el sector de la automoción como parrillas para el motor y para el aislamiento acústico de la cabina; en la industria naval, internamente en estructuras de tipo sándwich y en la sustitución de lana de roca y lana de vidrio dentro de paredes divisorias y particiones para el aislamiento térmico y acústico; en el sector industrial, internamente en máquinas industriales y en paneles en general; en el sector del transporte, internamente en barreras fonoabsorbentes y en barreras en carreteras o ferrocarriles.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra un gráfico generado mediante la medición del tamaño de partícula de los polvos obtenidos en la etapa 1) del método de la invención; el eje x se refiere al diámetro de las partículas de los polvos y el eje y se refiere al porcentaje acumulado de las mismas.

La figura 2 muestra un gráfico del ensayo de absorción del ruido llevado a cabo con las espumas porosas V10 y V20 obtenidas con el método de la invención (sin sinterización) en comparación con un panel de fibra de basalto.

La figura 3 muestra un gráfico de fuerza-desplazamiento que muestra los resultados del ensayo de compresión llevado a cabo con 4 probetas de espuma porosa V10 obtenida con el método de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método para el reciclaje de residuos, preferentemente materiales compuestos o vidrio procedente de residuos industriales, que comprende las etapas de:

- 1) reducir los residuos a polvos mediante molienda,
- 2) preparar una suspensión de un polisacárido como agente de entrecruzamiento en agua,
- 3) añadir los polvos obtenidos en el punto 1) a la suspensión del punto 2),
- 4) someter la mezcla del punto 3) a agitación para formar un hidrogel,
- 5) liofilizar el hidrogel, obteniendo una espuma porosa, en la que dichos residuos son un material compuesto o vidrio procedente de residuos industriales.

Los materiales compuestos que pueden reciclarse con el método de la invención son preferentemente: fibra de vidrio y fibra de carbono en una matriz polimérica y materiales compuestos autorreforzados mediante procedimientos de consolidación.

La fibra de vidrio puede definirse como un material compuesto plástico en el que la fibra de vidrio se refuerza con resinas termoendurecibles de resina de poliéster, resina de éster de vinilo y tipos de resina epoxi.

Las fibras de carbono dispersadas en una matriz termoendurecible son un material compuesto comúnmente conocido con la expresión "polímero reforzado con fibra de carbono (PRFC)". Este material compuesto está constituido de fibras de carbono, posiblemente en una mezcla con otras fibras, por ejemplo fibras de aramida, dispersadas en una matriz polimérica de resina epoxi, poliéster, éster de vinilo o nilón.

Los materiales compuestos autorreforzados de procedimientos de consolidación son aquellos materiales compuestos en los que el mismo polímero forma tanto el refuerzo como la matriz. Lo anterior incluye además materiales compuestos en los que el refuerzo y la matriz son polímeros diferentes, aunque pertenecen a la misma familia de polímeros.

El vidrio procedente de residuos industriales se origina en cualquier residuo vidrioso.

Los residuos se someten a una primera etapa de molienda para reducirlos a polvo.

La etapa de molienda se lleva a cabo preferentemente con un molino de disco.

La cantidad de polvos procedentes de los residuos en agua está comprendida entre 5 y 20 mg/ml.

Simultáneamente a la operación de molienda, se prepara una suspensión del polisacárido como agente de entrecruzamiento en agua. La expresión "agente de entrecruzamiento" se refiere a un polímero capaz de formar geles acuosos.

El agente de entrecruzamiento preferentemente es un agente "liotrópico" (es decir, capaz de formar un gel en presencia de un ion apropiado) o un agente "termotrópico" (es decir, capaz de formar geles acuosos con la variación de la temperatura).

El agente de entrecruzamiento utilizable para los fines de la invención es ventajosamente un polímero biodegradable.

Los polisacáridos liotrópicos se seleccionan de: alginato, pectato, carragenano, escleroglucano (que forma geles en presencia de iones calcio o iones potasio o iones borato).

Los polisacáridos termotrópicos se seleccionan de: agarosa, gelano y carragenano y xantano (carragenano es un agente tanto liotrópico como termotrópico).

Los agentes de entrecruzamiento polisacáridos son biodegradables, son solubles en soluciones acuosas y, de esta manera, permiten evitar la utilización de solventes orgánicos.

La concentración del agente de entrecruzamiento en el agua está comprendida entre 0,5 y 5% p/v, preferentemente entre 1% y 2% p/v.

5 En el caso de que se utilice un agente de entrecruzamiento liotrópico, la etapa 3) incluye además la adición de una fuente de iones que ayuden a la formación del hidrogel. La adición de una fuente de iones es opcional y puede omitirse en el caso de que el agente de entrecruzamiento sea del tipo "termotrópico". En el caso de un agente de entrecruzamiento "termotrópico", con el fin de activar la formación del hidrogel, después del calentamiento para disolver el agente de entrecruzamiento, resulta necesario modificar apropiadamente la temperatura, por ejemplo
10 llevándola a una temperatura inferior a 40°C.

La fuente de iones puede ser una fuente de iones calcio, preferentemente seleccionados de: carbonato cálcico o cloruro cálcico, en el caso en el que el agente de entrecruzamiento sea, por ejemplo, alginato. Alternativamente, puede ser una fuente de iones de potasio, preferentemente seleccionados de cloruro potásico y bromuro potásico en el caso
15 en que el agente de entrecruzamiento sea, por ejemplo, carragenano. Para el escleroglucano, pueden utilizarse iones de borato, obtenidos a partir de ácido bórico.

La fuente de iones se añade a la suspensión acuosa en cantidades de 10 a 80 mM.

20 También puede añadirse un ácido orgánico en la etapa 3), preferentemente glucono delta-lactona (GDL), preferentemente añadida en el doble de cantidad que la fuente de iones.
El ácido orgánico sirve para acidificar la solución, provocando que los iones calcio o potasio o los iones borato en solución se encuentren gradualmente disponibles. Los iones calcio, potasio o borato permiten la formación de puntos de unión entre las macromoléculas del agente de entrecruzamiento (caja de huevos), formando celdas en las que
25 queda atrapada el agua. Los polvos quedan atrapados internamente en el hidrogel.

El hidrogel obtenido de esta manera se somete a liofilización. La liofilización es un procedimiento que comprende dos transformaciones físicas: la ultracongelación y la sublimación. Durante la primera etapa, el agua forma cristales de hielo que deforman la estructura, proporcionándole una determinada direccionalidad. Con la posterior sublimación, el
30 agua se extrae directamente en forma de vapor, calentándola a una presión muy inferior a 6,10 mbar (o 4,58 mmHg), correspondiente al punto triple del agua. El vapor de agua extraído se condensa en serpentines fríos y se recicla el agua.

Los tiempos varían según el tamaño de la muestra, la cantidad de agua y las materias primas. Para los objetivos de la invención, los tiempos de congelación y sublimación están comprendidos entre aproximadamente 24 h y 48 h.

35 La liofilización conduce a la formación de una espuma porosa en la que los polvos se distribuyen a lo largo de los enlaces cruzados creados por el agente de entrecruzamiento y el vapor extraído del hidrogel inicial forma los poros. En el caso de que los residuos que deben reciclarse sean de vidrio procedente de residuos industriales, la espuma porosa puede someterse a un tratamiento térmico de sinterización para mejorar la resistencia mecánica de la misma. La sinterización preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de 400°C a 650°C, preferentemente de 500°C a
40 600°C. La sinterización se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 1 hora.

El enfriamiento después de la sinterización preferentemente se lleva a cabo internamente en el horno de sinterización. En el caso de que los residuos que deben reciclarse sean un material compuesto con una matriz polimérica, con el fin de incrementar la resistencia mecánica, en lugar de sinterizar, en la mezcla de la etapa 3) también se añade un agente
45 ligante de un material polimérico de origen natural o sintético. El agente ligante es preferentemente polietileno.

En una realización preferente, el método de la invención comprende además una etapa de tratamiento de ultrasonidos que se lleva a cabo durante la etapa de liofilización, con el objetivo de reducir el tiempo de congelación y la liofilización sucesiva, reduciendo las zonas metaestables internamente en el hielo, a fin de controlar las dimensiones de los
50 cristales y para controlar el volumen final de la solución congelada. Las ventajas son claras: control del procedimiento y selección de los parámetros de producción y del procedimiento.

Un objetivo adicional de la invención es una espuma porosa que puede obtenerse con el método de reciclaje de la invención.

La espuma porosa presenta propiedades de absorción del sonido, de aislamiento acústico y de aislamiento térmico.
55 La espuma porosa puede obtenerse en la forma deseada mediante vertido del hidrogel del punto 4) en un molde de la forma deseada y llevando a cabo la liofilización directamente en el molde. De esta manera, se obtiene un producto fabricado poroso de la forma deseada que puede utilizarse para diversas aplicaciones en diversos sectores, por ejemplo en el sector de la construcción en forma de paneles fonoabsorbentes, y de aislamiento acústico y térmico.

Otros sectores para la utilización del producto manufacturado de la invención son: en el sector de la automoción como parrillas para el motor y para el aislamiento acústico de la cabina; en la industria naval, internamente en estructuras de tipo sándwich y en la sustitución de lana de roca y lana de vidrio dentro de paredes divisorias y particiones para el
60 aislamiento térmico y acústico; en el sector industrial, internamente en máquinas industriales y en paneles en general; en el sector del transporte, internamente en barreras fonoabsorbentes y en barreras en carreteras o ferrocarriles.

Un objetivo adicional de la invención es la utilización de la espuma porosa para preparar productos fabricados porosos, preferentemente con forma de panel. El panel se utiliza preferentemente en el sector de la construcción como panel
65 de aislamiento térmico, acústico y fonoabsorbente.

Ejemplos

Los materiales de reciclaje utilizados son: polvos de vidrio, polvos de fibra de vidrio y polvos de fibra de carbono en una matriz de resina.

Al nivel experimental, el vidrio utilizado es vidrio de vaso de laboratorio y los polvos son, por lo tanto, una mezcla de vidrio borosilicato y vidrio Pyrex.

La fibra de vidrio se originó a partir de paneles para el uso naval y se molió con la adición de fragmentos de vidrio para facilitar la operación.

Para las espumas a base de fibra de carbón, se molieron paneles de PRFC.

Para la molienda de materias primas, se utilizó un molino de disco Herzog con jarras de molienda de hierro.

El procedimiento de producción de espuma incluía la formación inicial de un gel a base de polvos y alginato (un copolímero extraído a partir de algas pardas que absorbe el agua muy rápidamente) con concentraciones expresadas en % p/v, CaCO_3 y glucono delta-lactona (GDL) con concentraciones expresadas en mM.

Las placas Petri se utilizaron para los moldes de muestra.

Para la formación del gel, se disolvieron los polvos de alginato en agua, se añadieron los polvos de material de reciclaje (vidrio/fibra de vidrio/fibra de carbono) y finalmente se añadieron los reactivos para la gelificación, en todos los casos bajo agitación con un agitador magnético dentro de los recipientes.

Para una placa Petri de 4,1 cm de diámetro, el volumen de mezcla es de 52,8 ml y, por lo tanto, basándose en la cantidad de polvos de reciclaje utilizados, se añadió el agua requerida para alcanzar dicho volumen.

Se prepararon muestras de vidrio con una proporción en peso de polvos a volumen de gel de 5, 10 y 20 mg/ml (identificados como V5, V10 y V20, respectivamente), muestras de fibra de vidrio con proporción en peso de los polvos a volumen del gel de 5, 10, 20 mg/ml (identificados como VR5 y VR10, respectivamente) y muestras de PRFC con las mismas concentraciones.

Para cada porcentaje de polvos fijos, se modificó la concentración de alginato: partiendo de 1% p/v y alcanzando 1,7% p/v.

Los geles obtenidos se sometieron a un procedimiento de liofilización (el liofilizador utilizado era un Alpha 1-2 LD Plus con una potencia de 1,2 kW) durante 24 a 48 h.

Las espumas a base de polvos de vidrio se sometieron a un procedimiento de sinterización con la intención de mejorar la resistencia mecánica de las mismas.

Los ciclos térmicos se fijaron basándose en los resultados del ensayo de fusión, que se llevó a cabo con los polvos de vidrio.

Después de obtener los primeros resultados de fusión parcial de la espuma obtenidos con rampas calculadas dentro del intervalo de temperaturas entre la sinterización y el reblandecimiento, se decidió trabajar a temperaturas más bajas, al inicio de la coagulación de la muestra. En total se sometieron a ensayo 17 ciclos, modificando tanto la temperatura máxima alcanzada como los tiempos de meseta.

El mejor resultado es el proporcionado en la Tabla 1.

Tabla 1 - Ciclo térmico de sinterización.

Velocidad de calentamiento [K/min]	T máxima [°C]	Permanencia a T_{max} [min]	Velocidad de enfriamiento [K/min]
10	630	30	En el horno

Tamaño de partícula de los polvos

Para determinar el tamaño de partícula de los polvos de vidrio utilizados para producir la espuma, se llevaron a cabo ensayos con un analizador de tamaño de partícula láser Master Size 2000E de Malvern Instruments.

Para el análisis, se preparó una mezcla de agua y polvos de vidrio, la concentración de la cual debía estar comprendida entre 10 y 20 por ciento en peso de los polvos respecto al peso del líquido de suspensión (si la concentración de partículas fuese excesivamente baja, el láser no podría impactar con ellas, mientras que, si fuese excesivamente elevada, las partículas mismas alterarían la señal del láser).

La técnica de estimación del tamaño de las partículas utilizando la difracción láser se basa en el hecho de que las partículas iluminadas por un haz láser difunden la luz en un ángulo que se correlaciona con las dimensiones de las mismas. Al reducirse el tamaño de partícula, se observa que el ángulo de dispersión (difusión) se incrementa logarítmicamente. La intensidad de dispersión depende además del tamaño de las partículas y se reduce en relación a la superficie de la sección transversal de la partícula. Los sensores detectan la cantidad de luz difundida en los diversos ángulos, identificando de esta manera las partículas presentes de las diversas dimensiones. Los datos se procesan basándose en la teoría de Mie: proporciona una solución exacta al problema basándose en los índices de refracción de la partículas (para los ensayos llevados a cabo, se utilizó el índice del vidrio flint) y el medio de dispersión (en el presente caso, agua), considerando el hecho de que la partícula es transparente u opaca y que la absorbancia de las partículas influye sobre la señal de dispersión debido a la refracción de la luz internamente en las partículas (esto es particularmente importante para partículas con un diámetro inferior a 50 micras).

La Tabla 2 proporciona los datos obtenidos calculando la media de los cinco ensayos llevados a cabo con polvos de vidrio.

5 Tabla 2 - Datos medios relativos a 5 ensayos de tamaño de partícula

diámetro [μm]	% acumulado	diámetro [μm]	% acumulado	diámetro [μm]	% acumulado
0,71	0,00	2,00	6,24	28,25	64,93
0,80	0,03	2,24	7,86	31,70	67,29
0,89	0,16	2,52	9,66	35,57	69,59
1,00	0,46	2,83	11,63	39,91	71,84
1,12	0,96	3,17	13,78	44,77	74,05
1,26	1,63	17,83	54,92	50,24	76,23
1,42	2,50	20,00	57,50	6,37	78,38
1,59	3,56	22,44	60,04	63,25	80,52
1,78	4,81	25,18	62,51	70,96	82,66

La figura 1 proporciona la distribución de tamaños de partícula en escala logarítmica.

10 Ensayo de absorción del sonido

Para los ensayos de absorción del sonido, se utilizó un tubo Kundt de 45 mm de diámetro, constituido esencialmente de un tubo con un altavoz en un extremo que genera una onda plana y progresiva en todas las frecuencias (de 20 a 4000 Hz) y, en el otro extremo del mismo, la muestra que debe someterse a ensayo. La onda progresiva incide perpendicularmente en la muestra (I_{inc}) y se divide en dos partes tras el impacto en la muestra:

- I_{ass} , intensidad absorbida por la muestra;
- I_{rif} , intensidad reflejada por la muestra;

20 Utilizando dos micrófonos insertados en el tubo, resulta posible detectar en primer lugar la intensidad de la onda incidente y después la intensidad de la onda reflejada por la muestra; la intensidad absorbida se calcula a partir de la diferencia. El coeficiente de absorción se define como $\alpha = I_{\text{ass}}/I_{\text{inc}}$.

25 Los ensayos de absorción de sonido se llevaron a cabo con discos de espuma no tratados térmicamente con un grosor de 7 mm; la Tabla 3 proporciona los mejores resultados obtenidos. Como referencia, se adoptaron los valores de absorción del sonido respecto a un panel de fibra de basalto.

Tabla 3 - Resultados del ensayo de absorción del sonido llevado a cabo con muestras de espuma no sinterizada V10 y V20 y un panel de fibra de basalto.

30

Hz	α		
	panel de fibra de basalto	espuma V10	espuma V20
63	0,063	-0,041	0,035
80	0,013	-0,005	0,001
100	0,008	0,014	0,005
125	0,004	0,003	0,004
160	0,006	0,003	0,007
200	0,009	0,002	0,008
250	0,015	0,008	0,016
315	0,024	0,015	0,029
400	0,043	0,028	0,049
500	0,063	0,035	0,082
630	0,081	0,05	0,116
800	0,118	0,078	0,182
1000	0,167	0,118	0,271
1250	0,234	0,197	0,411
1600	0,332	0,363	0,594
2000	0,405	0,598	0,732
2500	0,543	0,832	0,781
3150	0,703	0,899	0,773
4000	0,841	0,901	0,825

La figura 2 proporciona el gráfico de comparación de los resultados obtenidos.

Resistencia a la compresión

5 Los ensayos de resistencia a la compresión hasta ahora se han llevado a cabo únicamente con la espuma de vidrio V10 con una concentración de alginato de 1% p/v.

10 Los ensayos de compresión uniaxial se llevaron a cabo utilizando el aparato de ensayo universal (Mecmesin Multitest 2,5-i) en cilindros de muestra presinterizados con un diámetro de 20 mm y una altura de 8 mm. La velocidad de compresión utilizada fue de 6 mm/min. Se calculó el módulo de compresión en la parte de deformación como 0,03-0,08 mm/mm. Se utilizaron 4 réplicas para los ensayos, para los que se proporcionan los valores medios y las desviaciones estándar.

Las curvas de fuerza-desplazamiento de las muestras analizadas se proporcionan en la figura 3.

15 Las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas considerando la geometría de las muestras condujeron al cálculo del valor siguiente del módulo de compresión de la espuma: $E_c = 327 \pm 88$ kPa.

Las muestra s con una concentración más alta de polvos y alginato fueron significativamente más resistentes al tacto.

REIVINDICACIONES

1. Método de reciclaje de residuos, que comprende las etapas de:
 - 5 1) reducir los residuos a polvos mediante molienda,
 - 2) preparar una suspensión de un polisacárido como agente de entrecruzamiento en agua,
 - 3) añadir a la suspensión del punto 2), los polvos obtenidos en el punto 1),
 - 4) someter la mezcla del punto 3) a agitación para formar un hidrogel,
 - 10 5) liofilizar el hidrogel, obteniendo una espuma porosa, en la que dichos residuos son un material compuesto o vidrio procedente de residuos industriales.
2. Método según la reivindicación 1, que comprende además una etapa 6) de sinterización de la espuma porosa en el caso en que el material reciclable es vidrio procedente de residuos industriales.
- 15 3. Método según la reivindicación 1, en el que, en el caso de que los residuos sean un material compuesto, en la etapa 3) se añade un agente ligante, preferentemente polietileno.
4. Método según la reivindicación 1, en el que dicho material compuesto es fibra de vidrio, fibra de carbono en una matriz polimérica o un material compuesto autorreforzado mediante un procedimiento de consolidación.
- 20 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho agente de entrecruzamiento se selecciona de alginato, pectato, carragenano, agarosa, gelano, escleroglucano y xantano.
- 25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho agente de entrecruzamiento se utiliza en una concentración comprendida entre 0,5% y 5% p/v, preferentemente de entre 1% y 2% p/v.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, en el caso de que el agente de entrecruzamiento sea un agente de entrecruzamiento liotrópico, en la etapa 3) se añade una fuente de iones.
- 30 8. Método según la reivindicación 7, en el que dicha fuente de iones es una fuente de iones calcio preferentemente seleccionada de carbonato de calcio y cloruro de calcio, o es una fuente de iones de potasio seleccionada de cloruro de potasio y bromuro de potasio, o es una fuente de iones borato, preferentemente obtenidos a partir de ácido bórico.
- 35 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que, en la etapa 3), también se añade un ácido orgánico, preferentemente glucono delta-lactona (GDL).
- 40 10. Espuma porosa que puede obtenerse a partir del método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9.
- 45 11. Panel absorbente del sonido, de aislamiento acústico y de aislamiento térmico que puede obtenerse a partir de la espuma según la reivindicación 10.

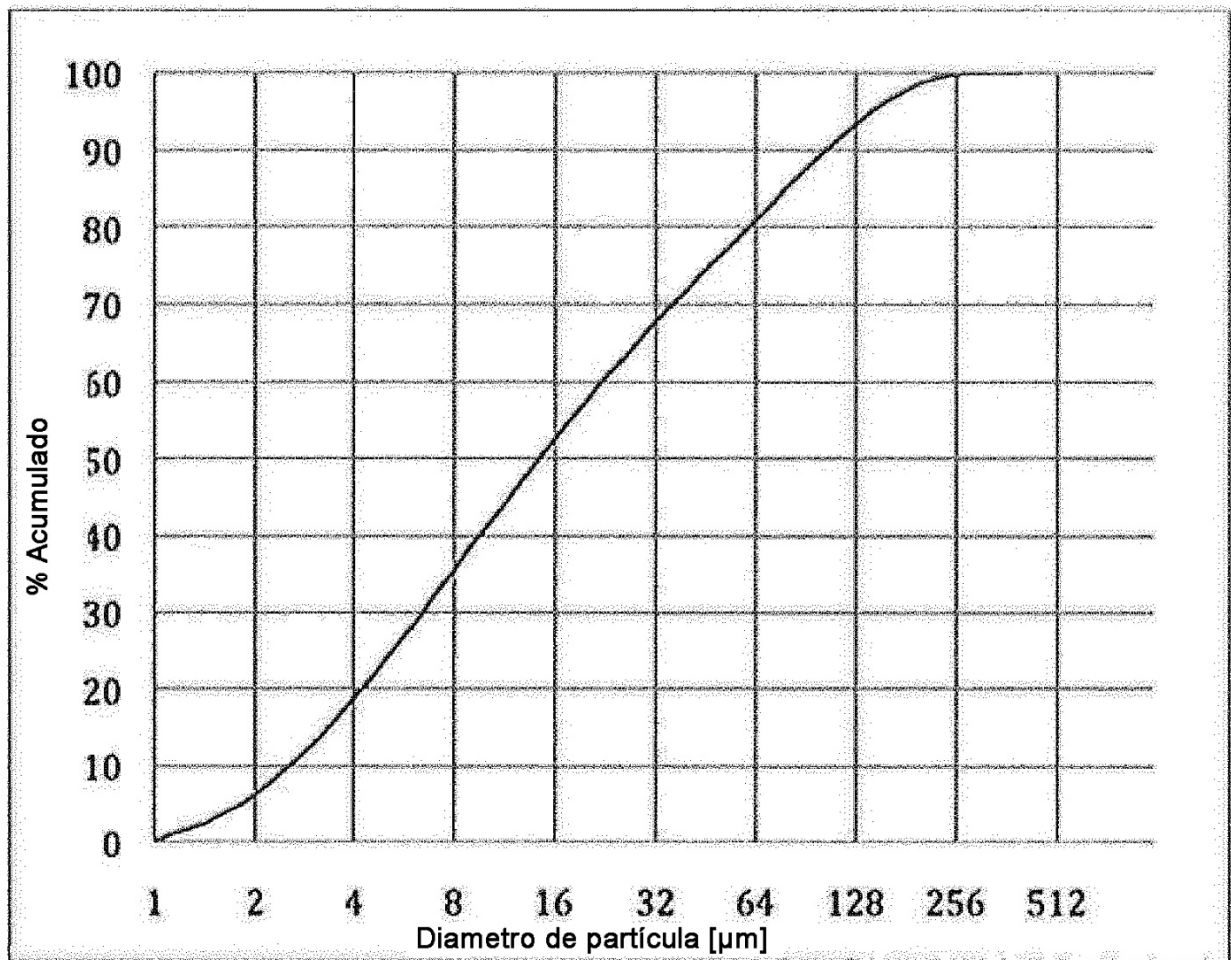


Fig. 1

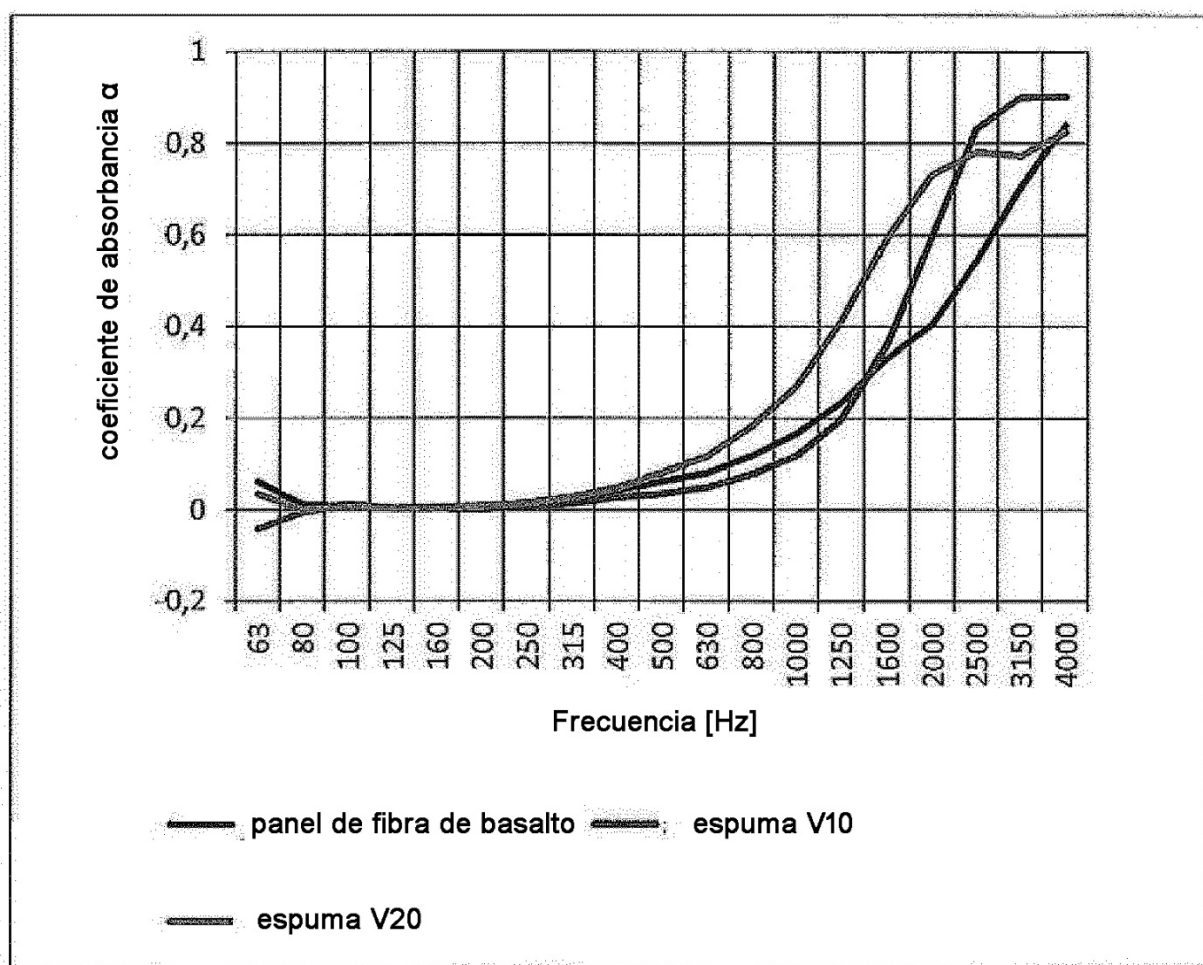


Fig. 2

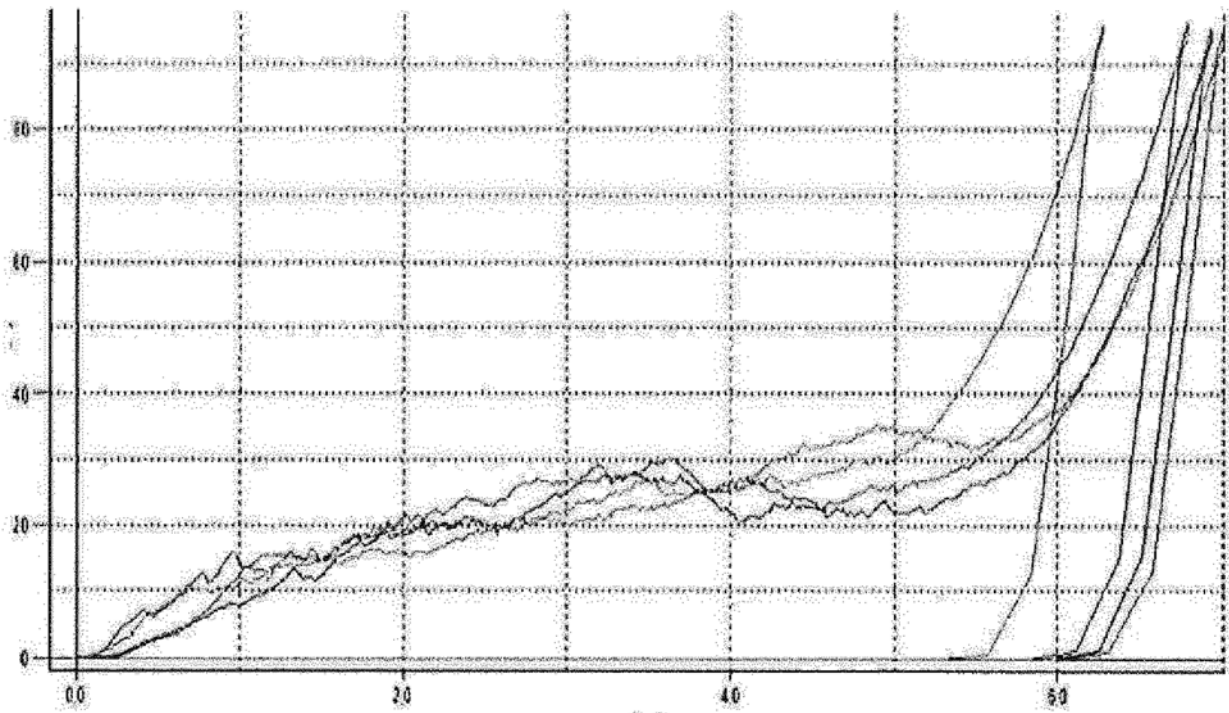


Fig. 3