

Recuperación de productos con valor añadido en una planta industrial de tratamiento de caucho procedente de neumáticos fuera de uso

Ramón Murillo

Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España

Resumen

Los neumáticos fuera de uso suponen un problema medioambiental para el que todavía no existe una solución que garantice su total recuperación. La recuperación mecánica del caucho y de la parte metálica es posible gracias a las diferentes tecnologías de molienda disponibles. Si bien el componente metálico es fácilmente reutilizable, no existe una solución global, más allá de la valorización energética para el caucho recuperado. La tecnología de pirólisis es una opción que puede absorber ese caucho transformándolo en nuevos productos como el negro de carbón pirolítico y combustibles líquidos. Este artículo se centra en la recuperación y posterior reutilización en la producción de nuevos cauchos del negro de carbón obtenido en una planta industrial de pirólisis. Se ha demostrado que el negro de carbón recuperado posee un bajo contenido en volátiles y que puede ser de nuevo utilizado en la producción de nuevos cauchos. Las pruebas realizadas demuestran que las propiedades de los cauchos producidos son al menos comparables a las de materiales producidos con negro de carbón comercial.

Abstract

Waste tyres are an environmental problem without any solution that guarantees their full recovery. The mechanical recovery of the rubber and the metal part is possible thanks to the different grinding technologies available. Although the metallic component is easily reusable, there is no global solution, but energy generation, for the recovered rubber. Pyrolysis technology is an option that can absorb this rubber transforming it into new products such as pyrolytic carbon black and liquid fuels. This article focuses on the recovery and subsequent reuse of pyrolytic carbon black obtained in an industrial pyrolysis plant in the production of new rubber materials. It is demonstrated that the pyrolytic carbon black has a low volatile content and can be used again in the production of new rubbers. The tests carried out show that the properties of the rubbers produced are at least comparable to those of materials produced with commercial carbon black.

1. Introducción

El cambio climático global, el incremento de la demanda de energía, el impacto medioambiental debido al uso de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), el crecimiento de la población y el espacio finito de la parte habitable de la tierra, hacen que cada vez exista mayor interés en el uso de energías renovables y en la valorización energética de residuos. En este marco, los neumáticos fuera de

uso (NFU) son residuos que han concluido su vida útil y suponen serios problemas para su disposición. Citar como ejemplo que, en 2009, se generaron casi 3,4 millones de toneladas de NFU en Europa, alrededor de 4,6 millones de toneladas en EE.UU, más de 1 millón de toneladas en Japón, cerca de 1 millón de toneladas en China y 300.000 toneladas en España (1-3). Por lo tanto, es necesario implementar nuevas técnicas de valorización intentando mejorar las presentes de tal forma que sea posible encontrar un beneficio energético importante con el mínimo impacto ambiental.

Los NFU son un residuo prácticamente indestructible durante el paso del tiempo ya que están diseñados para resistir duras condiciones de rodadura tanto mecánicas como meteorológicas, por lo que se dificulta su reciclado o su post-tratamiento. Finalizada su vida útil, los NFU se convierten en residuos y su utilización masiva se ha convertido en un grave problema. Sólo unos pocos están en condiciones de volverse a utilizar y además se prohíbe su vertido (Directiva 1999/31/CE), por lo que se debe buscar una alternativa que permita el aprovechamiento del elevado potencial material y energético que presentan.

El neumático está compuesto mayoritariamente por una parte orgánica, formada por caucho vulcanizado y otros aditivos, y otra inorgánica, formada por un entramado metálico. La parte metálica es fácilmente recuperable y reciclada en forma de chatarra mediante procedimientos mecánicos. Por otro lado, la parte orgánica presenta un elevado potencial energético y químico (4).

Aproximadamente la mitad de la masa del neumático es caucho, tanto natural como sintético. Los cauchos sintéticos se obtienen por polimerización de algunos productos procedentes de la destilación del crudo del petróleo, como el copolímero de estireno-butadieno y el polibutadieno. Otro constituyente importante, con aproximadamente una tercera parte en peso, es el negro de carbón añadido como refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas (4). El negro de carbón está constituido por partículas de grafito de muy pequeño tamaño obtenidas a baja temperatura, de manera que su superficie queda activada, debido a la presencia de grupos polares carboxilo u oxidrilo que aumentan la resistencia a la rotura y el módulo de elasticidad del caucho final al favorecer las interacciones con el polímero. El negro de carbón también procede del petróleo, lo que explica su alto poder calorífico. Por último, como productos minoritarios añadidos se encuentran los plastificantes (aceites minerales y de tipo éster). También destaca el contenido en azufre añadido durante el proceso de

vulcanizado y otros materiales inorgánicos como el SiO_2 o el CaCO_3 añadidos como carga.

Estas características propias del caucho hacen que sea una materia prima apropiada para el proceso de pirólisis ya que existe una parte polimérica que se descompondrá a temperaturas moderadas mientras que otra parte formada fundamentalmente por carbono (negro de carbón) será estable a esas mismas temperaturas permitiendo su recuperación como producto sólido (5).

Típicamente, la pirólisis de caucho se realiza en un intervalo de temperaturas comprendido entre 500 °C y 700 °C (6, 7). En esas condiciones, la parte polimérica del caucho se descompone y posteriormente se recupera en forma de combustible líquido. Este combustible es totalmente miscible con combustibles convencionales por lo que su comercialización no es complicada. Sin embargo, el material sólido resultante de la pirólisis, que viene a representar aproximadamente un 40% en peso del inicial (8, 9), puede no ser tan fácil de comercializar a menos que este material tenga unas propiedades equivalentes a las de un negro de carbón comercial. La recuperación de un negro de carbón que permita su posterior uso en aplicaciones materiales está muy ligada a la rentabilidad final del proceso ya que los precios de venta de un negro de carbón que únicamente pueda utilizarse como combustible residual son aproximadamente un orden de magnitud inferior a los precios de venta si se puede utilizar para la fabricación de nuevos cauchos.

El poder alcanzar una calidad de negro de carbón moderada está ligado al contenido en volátiles que posea y, por lo tanto, a la temperatura de pirólisis y al tiempo de permanencia en el reactor y al tipo de mezcla en el mismo. En principio, la obtención de un negro de carbón con bajo contenido en volátiles implica que la temperatura de reacción sea lo más alta posible (10). Sin embargo, esto hace que disminuya de forma drástica la producción de líquidos ya que el excesivo craqueo térmico fomenta la producción de gas. Por lo tanto, es necesario llegar a un compromiso económicamente ventajoso de calidad de negro de carbón y rendimiento a líquidos o bien disponer de un reactor con un diseño apropiado para que se pueda trabajar a alta temperatura y no se craqueen los productos primarios de pirólisis.

Existen diversos diseños de reactores de pirólisis para caucho en bibliografía. Se pueden encontrar reactores sencillos de laboratorio que trabajan en discontinuo de tal manera que el caucho se encuentra en un lecho fijo (1, 10, 11) que se calienta utilizando resistencias eléctricas. Este tipo de reactor se ha escalado a tamaños industriales pero operando en discontinuo y en general calentando externamente con gas o aire caliente. Si bien los diseños no son complejos, estos sistemas poseen el inconveniente de tener que estar calentando y enfriando permanentemente el reactor con las consiguientes pérdidas energéticas y de tiempo lo que hace este tipo de operación difícil de rentabilizar desde un punto de vista económico. También existen reactores de lecho fluidizado (12),

por ejemplo, en configuración *spouted bed* (13). Este tipo de reactor supone una clara mejora con respecto a los reactores discontinuos al poder ser utilizados de forma continua. Tal vez, su mayor inconveniente esté en la escalabilidad al no ser sencilla la transmisión de calor al interior del reactor y en el posible arrastre de negro de carbón fuera del reactor. Finalmente, otra configuración posible es la de los reactores tipo *auger* o de tornillo sinfín (14). En este tipo de reactores, resulta sencillo ajustar el tiempo de residencia que garantice una conversión apropiada del caucho con velocidades de gas reducidas en el interior que reducen la posibilidad de arrastre del negro de carbón. Trabajos experimentales en bibliografía demuestran que es posible alcanzar una desvolatilización total del material en tiempos de residencia del material relativamente cortos lo que hace que su industrialización sea posible.

En este artículo, se demuestra que es posible producir a escala industrial un negro de carbón que puede utilizarse en aplicaciones de valorización material. En concreto, se muestran las propiedades del negro de carbón pirolítico y los resultados obtenidos en la producción de cauchos. Además, estos resultados se comparan con los obtenidos cuando se utiliza un negro de carbón comercial demostrándose que, si bien es cierto que el negro de carbón pirolítico posee unas prestaciones inferiores a las de un negro de carbón comercial, es posible producir cauchos con unas propiedades similares.

2. Descripción de la planta

La planta de pirólisis utilizada fue diseñada por la empresa Sisener Ingenieros S.L. y el reactor que utiliza está basado en la patente del CSIC con referencia P201130428. La Figura 1 muestra un diagrama conceptual y la Figura 2 una imagen del reactor. Cabe destacar el alto grado de integración energética que posee que hace que no sea necesario ningún aporte de energía exterior para su operación. Esta planta se diseñó para procesar hasta 6000 ton/año de caucho granulado o troceado de forma continua y consta de las siguientes partes fundamentales:

- Zona de alimentación: está formada por tres tolvas que aseguran el suministro continuo de material al reactor. Dos de estas tolvas trabajan en atmósfera inerte de modo que se evita la entrada de aire procedente del exterior. Gracias a un sistema de dosificación y pesaje, se puede establecer un caudal másico conocido y constante al reactor.
- Reactor de pirólisis: se trata de un reactor tipo *auger* o tornillo sinfín calentado de forma indirecta por su parte exterior mediante aire caliente procedente de un quemador. El sólido a procesar entra frío pero a medida que se transporta de un extremo a otro se calienta y, en consecuencia, se desvolatiliza. Como consecuencia de la pirólisis, se forman una fracción en fase gas y negro de carbón pirolítico.

- Sistema de enfriamiento y recogida de negro de carbón: el material sólido abandona el reactor a una temperatura aproximada de 700 °C por lo que es necesario enfriarlo en un intercambiador de calor refrigerado por agua. Una vez frío, el material atraviesa dos tolvas colocadas en serie para evitar la entrada de aire del exterior al sistema y finalmente se almacena en un silo para su posterior uso.
- Sistema de condensación: el gas caliente generado en el reactor se conduce al sistema de condensación, el cual está formado por dos condensadores tipo carcasa-tubos colocados en serie y refrigerados por agua. Al existir dos condensadores, se recogen dos fracciones líquidas diferentes que se gestionan y almacenan de forma paralela. Ambas fracciones ya en forma líquida son filtradas para eliminar posibles partículas de negro de carbón arrastradas desde el reactor y se bombean hasta su respectivo tanque de almacenamiento.
- Sistema de gestión del gas: el gas no condensado en el segundo intercambiador de calor se dirige a la parte inferior de una torre de lavado de platos en la que se introduce NaOH por cabeza para eliminar el H₂S que se genera en la pirólisis. El gas limpio es filtrado y aspirado por un compresor de pistones que lo comprime hasta alcanzar una

presión de 15 bar. Este gas limpio y a presión se almacena en un depósito presurizado y posteriormente se retorna al quemador que genera el aire caliente utilizado para suministrar la energía que demanda el reactor. El gas de combustión que ha atravesado el reactor intercambia calor con el aire frío que se introduce al quemador y finalmente se emite a la atmósfera a una temperatura aproximada de 250 °C (ver Figura 1).

- Servicios generales: la planta dispone de un circuito cerrado de agua de refrigeración para enfriar los condensadores y el enfriador de negro de carbón. El exceso de calor, se transfiere a la atmósfera mediante un aereoenfriador adiabático pudiendo trabajar completamente en circuito cerrado. Además, la planta dispone de un sistema propio de generación de N₂ mediante PSA y de un compresor de aire que alimenta tanto al generador de N₂ como a la instrumentación neumática.
- Sistema de control y adquisición de datos: la planta dispone de un sistema de control diseñado también por la empresa Sisener Ingenieros S.L. que recoge todas las señales procedentes de la instrumentación. Existen varios lazos de control y redundancias que permiten una operación estable y segura de todo el sistema de una forma prácticamente autónoma.

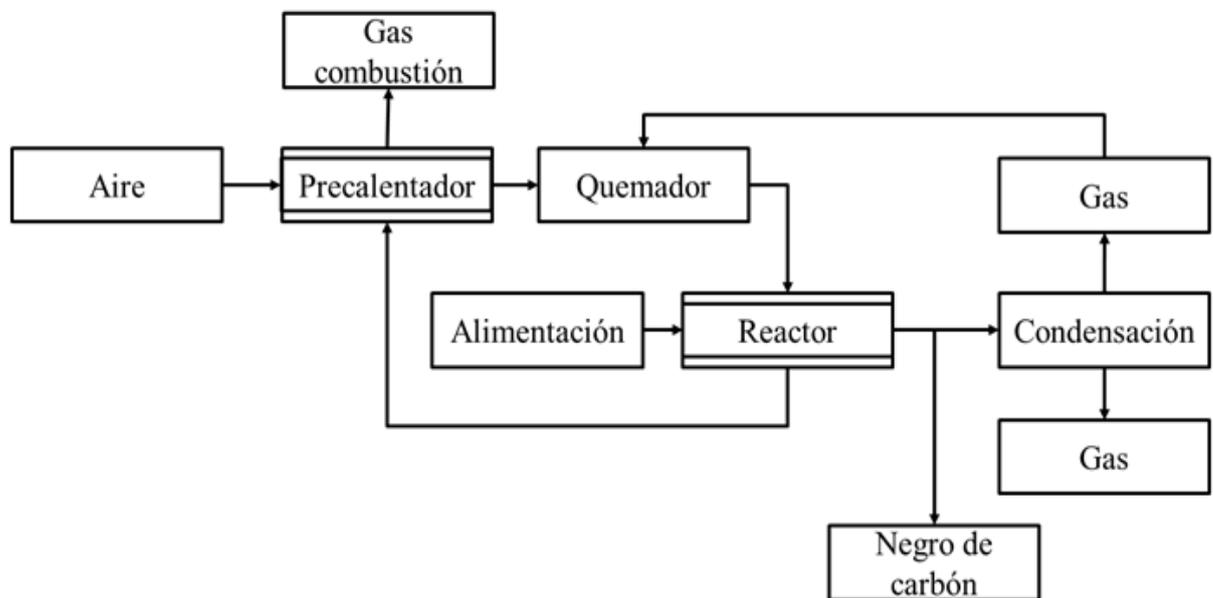


Figura 1. Esquema conceptual de la planta de pirólisis



Figura 2. Fotografía del reactor de pirólisis

Como materia prima, se ha utilizado caucho granulado proveniente de una empresa gestora que tritura NFU. La naturaleza de la planta de triturado hace que no pueda identificarse si el material proviene concretamente de neumático de automóvil, camión, vehículo agrícola, avión, etc. La Tabla 1 muestra el análisis elemental e inmediato de una partida del material alimentado a la planta de pirólisis. Se puede apreciar como el contenido en volátiles (material polimérico) es superior al 60%. Es de esperar que todo este material se desvolatilice perfectamente quedando en la fracción sólida únicamente el negro de carbón pirolítico y las cenizas.

Análisis elemental	
% C	82.88
% H	5.50
% N	0.58
% S	1.32
Análisis inmediato	
% Humedad	0.66
% Cenizas	5.04
% Volátiles	63.26
% Carbono fijo	31.04

Tabla 1. Análisis elemental e inmediato del caucho

3. Operación y rendimientos de la planta

La planta utilizada fue diseñada para poder operar en continuo durante al menos 8000 h/año y de esta manera minimizar los transitorios y

tiempos improductivos. Una vez que se alcanza el estado estacionario, se llega a establecer un perfil de temperaturas constante en el reactor que prácticamente es independiente de la época del año y tan solo depende del caudal másico de caucho que se introduce en su interior. En cualquier caso, la temperatura en las diferentes zonas del reactor asegura que el negro de carbón pirolítico posea un contenido en volátiles inferior al 4%. Este es un parámetro clave en la operación de la planta ya que si el contenido en material volátil es superior a este valor, el negro de carbón pirolítico apenas podría comercializarse. Por lo que respecta al resto de equipos, tampoco se ha observado ningún comportamiento anómalo y han demostrado ser muy estables una vez que se alcanzaba el estado estacionario.

Los rendimientos medios típicos obtenidos durante la operación continua de la planta se muestran en la Tabla 2. Se puede observar como la fracción mayoritaria es la correspondiente a combustibles líquidos pero seguida muy de cerca por el rendimiento a negro de carbón pirolítico. La producción de gas ha demostrado ser suficiente como para poder sostener energéticamente el proceso de una forma autónoma no siendo necesario el aporte exterior de gas salvo para el arranque inicial, momento en el que el depósito a presión se encuentra vacío. Centrándonos en la fracción líquida, la Tabla ## también muestra como se obtienen dos fracciones ya que, como se ha mencionado anteriormente, la planta dispone de dos condensadores colocados en serie. Evidentemente, el combustible condensado en el primer condensador siempre es más pesado que el obtenido en el segundo.

% Negro de carbón	41%		
% Combustible líquido	43%	Fracción fuel	85%
		Fracción ligera	15%
% Gas no condensable	16%		

Tabla 2. Rendimientos obtenidos en la planta de pirólisis

4. Caracterización y utilización del negro de carbón pirolítico

4.1. Caracterización del negro de carbón pirolítico

El producto sólido remanente tras la pirólisis del neumático usado está constituido mayoritariamente por el negro de carbón añadido en su fabricación y otros componentes inorgánicos que se concentran en esta fracción tales como óxidos de silicio y zinc y que son añadidos como rellenos o como catalizadores en el proceso de vulcanizado. Un dato importante a tener en cuenta es que se ha observado que tanto su rendimiento como sus propiedades se mantienen invariables ante las distintas condiciones

de operación estudiadas. En la planta industrial en la que se ha realizado el desarrollo del proceso se han acumulado más de 500 horas de operación e invariablemente se han encontrado resultados muy similares en cuanto a propiedades texturales y contenido en volátiles. Este hecho es muy relevante ya que la estabilidad tanto en producción como en características es un parámetro fundamental a la hora de asegurar una calidad de producto final. La Tabla 3 muestra la composición elemental y el análisis inmediato del negro de carbón producido. Se trata de un material que presenta un alto contenido en carbono como es de desear en un negro de carbón comercial. Posee cierto contenido en azufre y una cierta carga de material inorgánico (cenizas).

Análisis elemental	
% C	90.79
% H	0.79
% N	0.36
% S	2.29
Análisis inmediato	
% Humedad	0.00
% Cenizas	9.09
% Volátiles	5.15
% Carbono fijo	85.76

Tabla 3. Análisis elemental e inmediato del negro de carbón

Superficie específica (m ² /g)	71
Volumen total de poro (cm ³ /g)	0.31
Volumen total de microporos (cm ³ /g)	0.03
Volumen de microporosidad estrecha (cm ³ /g)	0.01
Anchura media de poro, (nm)	48

Tabla 4. Características texturales del negro de carbón

En cuanto a la morfología del material producido, destacar en primer lugar que tras el proceso de pirólisis, el tamaño de los fragmentos de negro de carbón producido mantienen la misma forma y tamaño que la materia prima original. Se trata de un granulado de color negro (ver Figura 3) de gran fragilidad debido a que ha perdido todo el material polimérico que cohesionaba las partículas de negro de carbón. Esta fragilidad del material es muy positiva ya que habitualmente se utiliza en forma granulada y se desea que se mezcle perfectamente con los diversos polímeros a reforzar por lo que es interesante que se disgregue con facilidad.



Figura 3. Imagen del negro de carbón obtenido en la pirólisis de caucho de NFU

La fragilidad del material es debida a la particular estructura microscópica que posee. Como se puede observar en la Figura 4 en la que se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en dos niveles de magnificación, este material está formado por agregados de partículas con un tamaño promedio de unos 50 nm. Estos agregados permanecen cohesionados debido a fuerzas residuales tipo Van der Waals lo que hace que esos enlaces, y por lo tanto la unión entre las partículas individuales, se rompan fácilmente y el material se disgregue con un aporte mínimo de energía.

Para evaluar las propiedades texturales de este material, se han realizado medidas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K y porosimetría de mercurio. Mediante estas técnicas, se ha podido observar que el negro de carbón pirolítico es un material fundamentalmente mesoporoso con un tamaño de poro ligeramente inferior a 50 nm. En la Tabla 4 se recogen los resultados obtenidos por adsorción de N₂ y CO₂. Valores similares han sido reportados en la bibliografía, todos ellos comprendidos en un intervalo de 65-90 m²/g. El volumen total de microporos obtenido por aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la parte inicial de la isoterma de N₂, es marcadamente menor que el volumen total de poro, indicando que el sólido es fundamentalmente de naturaleza macro o mesoporosa.

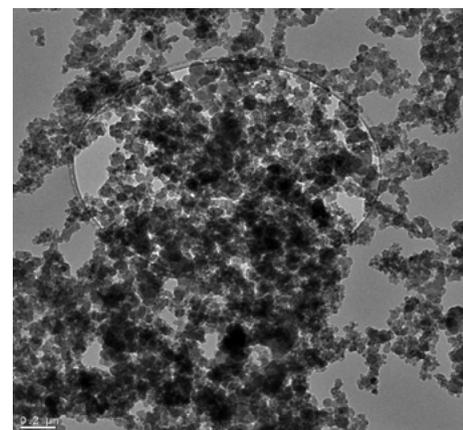
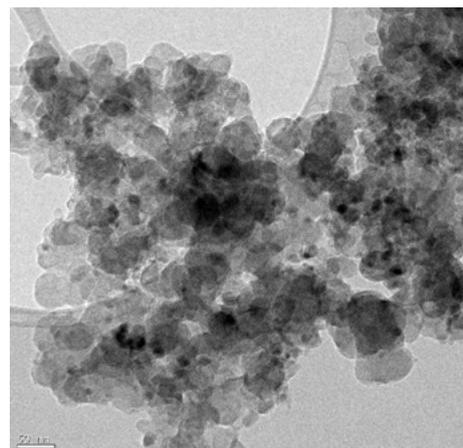


Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del negro de carbón obtenido en la pirólisis de caucho de NFU

4.2. Utilización del negro de carbón pirolítico en la producción de caucho

Para comprobar la posibilidad de utilizar el negro de carbón pirolítico para la producción de caucho, se realizaron varios ensayos de síntesis de caucho utilizando los siguientes materiales:

- 1.CBp: negro de carbón pirolítico obtenido directamente de la planta de pirólisis
- 2.dCBp: negro de carbón pirolítico obtenido en la planta de pirólisis pero tratado con HCl 4M, durante 60 min, una relación ácido/negro de carbón de 10 ml/g y una temperatura de 60 °C. Con este procedimiento, se desmineralizó parcialmente el material virgen llegándose a tener un contenido en cenizas del 4.88% en peso
- 3.N550: negro de carbón comercial tipo N550 como referencia.

La Tabla 5 muestra los componentes y las proporciones utilizadas, así como cada mezcla

Componente	SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5
SBR 1500	100	100	100	100	100
CBp	50	25	0	0	0
dCBp	0	0	0	50	25
N550	0	25	50	0	25
ZnO	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TBBS	1	1	1	1	1
Azufre	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

Tabla 5. Formulaciones utilizadas para la producción de cauchos

Todas las mezclas se prepararon en un mezclador cilíndrico a 40°C siguiendo la norma ASTM D-3182. Después de 24 horas, se obtuvieron tanto la viscosidad como las curvas de vulcanización de acuerdo con las normas ASTM D-1646 y ASTM-2084, respectivamente. Así, se determinaron algunos parámetros reológicos implicados en la reacción y la viscosidad Mooney (ML1 + 4). Las mediciones del grado de curado se llevaron a cabo en un reómetro de Monsanto Moving, modelo MDR 2000E, (Alpha Technologies, Wiltshire, Reino Unido). Todas las muestras se curaron en una prensa termo-fluida a sus respectivos tiempos óptimos de curado.

Para todas las formulaciones preparadas, la Figura 5 muestra la viscosidad de Mooney y la curva de relajación de Mooney. Asimismo, la Tabla 6 muestra los parámetros reológicos implicados en la reacción. La viscosidad Mooney también se determinó a 100 °C y después de 1 min de precalentamiento y 4 min de rotación (ML1 + 4). La viscosidad Mooney es la propiedad más utilizada para la caracterización

considerada para la formulación de caucho. En la producción de caucho a menudo se utiliza la notación de “partes por cien de caucho”, que significa partes de cualquier material por cien partes de elastómero de goma cruda. Estas partes pueden significar cualquier unidad de peso, siempre y cuando se utilice la misma unidad de peso en toda la formulación. Por lo tanto, todas las muestras se basaron en 100 partes en peso de caucho. En primer lugar, se añadieron agentes activadores (ZnO y ácido esteárico) en el caucho y después, tras de la dispersión, se incluyeron cargas (CBp, dCBp o N550). Por último, también se añadió TBBS (n-terc-butil-2-benzotiazolesulfenamida) como acelerador de la vulcanización.

del caucho ya que determina la capacidad de procesamiento mecánico. Como se esperaba, el SBR vulcanizado con negro de carbón comercial N550 (SBR-3) conduce a la viscosidad Mooney más baja (80.6 µm) seguido del SBR vulcanizado relleno con la mezcla N550/dCBp (SBR-5: 82.3 µm). La tendencia es clara y la viscosidad Mooney se incrementa a medida que la materia mineral aumenta en la carga. Aunque la viscosidad Mooney resultante del dCBp no es tan buena como la del N550, vale la pena señalar que es mejor que las encontradas usando el CBp.

Además, no se encuentran diferencias mayores en el par más alto (MH) y más bajo (ML) y también en el par de quemadura (MS), y por lo tanto, la reacción de vulcanización debe seguir el mismo patrón independientemente del relleno utilizado, como se muestra en la Figura 6. De acuerdo con este patrón, las densidades de reticulación deben ser relativamente comparables.

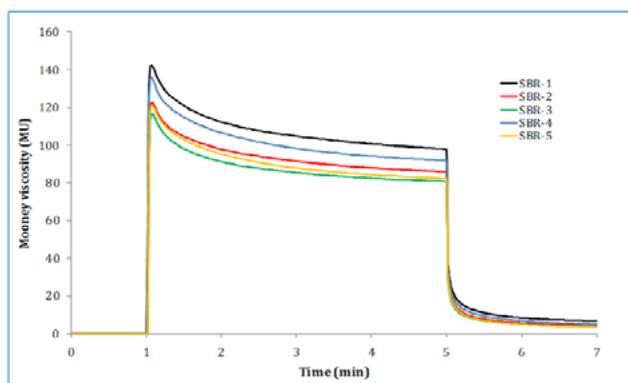


Figura 5. Curva de viscosidad para los diferentes materiales de caucho producidos

Parámetro	SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5
Viscosidad Mooney a 100°C	98.0	85.8	80.6	91.8	82.3
M _L (dNm)	3.21	2.76	2.61	3.04	2.78
M _H (dNm)	20.22	20.06	19.64	28.81	20.65
M _S (dNm)	17.01	17.30	17.03	17.71	17.87
ts ₁ (min)	3.35	3.54	4.25	1.87	2.60
ts ₂ (min)	5.17	5.83	6.96	3.89	5.08
T ₁₀ (min)	4.81	5.43	6.45	3.52	4.70
T ₅₀ (min)	10.07	10.65	11.63	8.64	9.70
T ₉₀ (min)	22.08	21.82	21.53	17.81	18.48
T ₉₇ (min)	30.84	30.18	28.97	24.56	24.96

Tabla 6. Parámetros reológicos obtenidos en la producción de muestras de caucho

La Figura 6 muestra la curva de vulcanización a 160 °C para todas las formulaciones preparadas. Como se puede observar, se identifican tres regiones diferentes. La primera región es el tiempo de combustión o período de inducción que proporcionó un tiempo de procesamiento seguro. La segunda región es el periodo de reacción de vulcanización o curado, durante el cual se forma la red de reticulación en el caucho y se aumenta la rigidez del mismo. En el tercer periodo, la red de reticulación en el caucho se madura y puede ocurrir alguna reversión, equilibrio o reticulación adicional, pero de forma más lenta. Los tiempos ts₁ y ts₂ y todos los tiempos

de vulcanización (T₁₀, T₅₀, T₉₀ y T₉₇) se determinan a partir de la Figura 6 y se enumeran en la Tabla 6. Como se puede observar, estos tiempos se acortan para aquellas mezclas producidas usando dCBp, que podría atribuirse a las impurezas dada la presencia de materia mineral, lo que debe conducir a restricciones de movilidad y deformabilidad. Debido a que el dCBp mostró grupos funcionales más ácidos que el N550, probablemente hubo una mejor interacción física entre el relleno y el polímero que conduce a una mayor rigidez de los materiales de caucho finales.

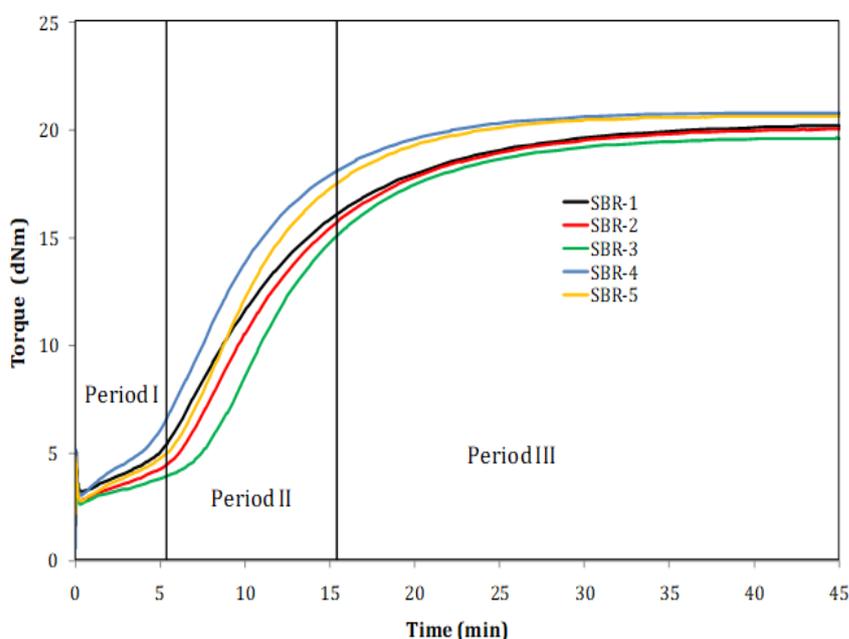


Figura 6. Curvas de vulcanizado para los diferentes materiales producidos

Las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado usando las diferentes cargas se muestran en la Tabla 7. La incorporación de CBp y dCBp (muestras SBR-1, SBR-2, SBR-4 y SBR-5) condujo a una ligera reducción en el módulo de tracción (a 100 y 300%), resistencia a la tracción y elongación a la rotura en comparación con el vulcanizado utilizando N550. Inesperadamente y exceptuando el alargamiento a la rotura, estas propiedades fueron menores para aquellos vulcanizados que utilizaban CBp (SBR-1 y SBR-2) que los que incorporaban dCBp (SBR-3 y SBR-4). Por el contrario, tanto

CBp como dCBp condujeron a un aumento en la resistencia al desgarro, la dureza y las pérdidas por abrasión. Esta aleatoriedad en las propiedades mecánicas se atribuye al efecto combinado de (i) el grado de estructura inferior del dCBp, que también desempeñan un papel importante en el refuerzo, (ii) la actividad superficial relacionada con la ausencia de ciertos defectos de superficie como las estructuras de tipo fullereno, que juegan un papel crucial en la formación de caucho, y (iii) las impurezas dadas la presencia de materia mineral.

Parámetro	SBR-1	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-5
Módulo 100 % (MPa)	3.0 ± 0.1	2.9 ± 0.1	3.3 ± 0.3	2.6 ± 0.1	2.7 ± 0.1
Módulo 300 % (MPa)	12.2 ± 0.6	13.0 ± 0.2	15.8 ± 1.3	9.9 ± 0.4	11.7 ± 0.4
Resistencia a la rotura (MPa)	18.7 ± 0.8	19.2 ± 0.6	23.5 ± 0.2	16.8 ± 1.4	18.9 ± 1.3
Elongación a rotura (%)	404 ± 8	413 ± 6	446 ± 29	426 ± 15	433 ± 21
Resistencia al rasgado (kN/m)	37.5 ± 4.5	38.2 ± 2.0	36.2 ± 3.4	33.6 ± 2.1	38.5 ± 0.3
Dureza (Shore A)	64.4 ± 0.2	63.5 ± 0.5	62.3 ± 0.2	63.7 ± 0.2	63.4 ± 0.4
Pérdidas por abrasión	151 ± 1	149 ± 3	146 ± 2	170 ± 4	159 ± 3

Tabla 7. Propiedades mecánicas obtenidas para los diferentes materiales de caucho

Según lo expuesto, se demuestra que el CBp y dCBp muestran efectos de refuerzo en las formulaciones de SBR ligeramente inferiores a los observados para el N550. Sin embargo, sí que las propiedades de los cauchos finales pueden ser perfectamente comparables con las obtenidas con otros negros de carbón de calidad inferior. Además, también se observa como el material desmineralizado y no desmineralizado conducen a materiales muy similares por lo que este proceso no será necesario para la comercialización posterior del producto ya que encarecería su precio de forma injustificada.

5. Conclusiones

Ha quedado demostrado que es posible obtener un negro de carbón con un bajo contenido en volátiles mediante la tecnología de pirólisis utilizando un reactor tipo *auger*. Este material, si bien no alcanza a tener las mismas propiedades que un negro de carbón comercial, puede ser utilizado en la fabricación de cauchos. Se ha observado que las propiedades mecánicas de los cauchos producidos son en general ligeramente inferiores a cuando se utiliza N550. Por lo tanto, este material recuperado podría utilizarse en la fabricación de piezas de caucho de calidad media.

Referencias

- [1] United Nations Environment Programme. Developing integrated solid waste management plan training manual. Volume 2: Assessment of Current Waste Management System and Gaps therein. 2009.
- [2] World Business Council for Sustainable Development. Managing End-of-Life Tires. 2008.
- [3] Rubber Manufacturers Association. Scrap Tire Markets in the United States. 9th Biennial Report. 2009.
- [4] Scrap Tire Characteristics. Rubber Manufacturers Association. http://www.rma.org/scrap_tires/scrap_tire_markets/scrap_tire_characteristics/#anchor530383. Accessed: 15/11/2010.
- [5] I Rodríguez. MF Laresgoiti. MA Cabrero. A Torres. MJ Chomón. B Caballero. Pyrolysis of scrap tires. Fuel Processing Technology 72 (2001) 9–22.
- [6] AM Mastral. R Murillo. MS Callén. T Garcia. CE Snape. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydrolysis in a swept fixed bed reactor. Energy & Fuels 14 (2000) 739–44.
- [7] E Aylón. MS Callén. JM López. AM Mastral. R Murillo. MV Navarro. S Stelmach. Assessment of tire devolatilization kinetics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74 (2005) 259–264.
- [8] JF González. JM Encinar. JL Canito. JJ Rodríguez. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 58–59 (2001) 667–683.
- [9] AA Zabaniotou. G Stavropoulos. Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 70 (2003) 711–722.
- [10] E Aylón. A Fernández-Colino. MV Navarro. R Murillo. T García. AM Mastral. Waste tire pyrolysis: Comparison between fixed bed reactor and moving bed reactor. Industrial Engineering Chemical Resolution 47 (2008) 4029–4033.
- [11] C Berrueco. E Esperanza. FJ Mastral. J Ceamanos. P García-Bacaicoa. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 74 (2005) 245–253.
- [12] W Kaminsky. C Mennerich. Z Zhang. Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009) 334–337.
- [13] G López. M Olazar. R Aguado. J Bilbao. Continuous pyrolysis of waste tyres in a conical spouted bed reactor. Fuel 89 (2010) 1946–1952.
- [14] E Aylón. A Fernández-Colino. R Murillo. MV Navarro. T García. AM Mastral. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. Waste Management 30 (2010) 1220–1224.