

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
BIOTECNOLOGÍA

**VALORIZACIÓN DE CAUCHO PROVENIENTE DE NEUMÁTICOS FUERA  
DE USO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

**FELIPE PIZARRO VALENZUELA**

PROFESOR GUÍA:  
HUMBERTO PALZA CORDERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
RAÚL QUIJADA ABARCA

SANTIAGO DE CHILE  
MAYO 2013

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO  
DE: Ingeniero Civil Químico  
POR: Felipe Pizarro Valenzuela  
FECHA: 15/03/2013  
PROF. GUÍA: Humberto Palza Cordero

## **VALORIZACIÓN DE CAUCHO PROVENIENTE DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO**

El reciclaje de residuos poliméricos surge como una potencial solución al problema de la eliminación de neumáticos y ofrece la obtención de productos con valor agregado. El objetivo de este trabajo es evaluar técnicamente 2 métodos de reciclaje: (1) pirolisis y (2) mezcla en fundido de particulado de neumático con polietileno de densidad media (MDPE). Se determina el efecto de los respectivos parámetros de operación sobre el rendimiento másico y composición de los productos gaseosos de pirolisis, así como también sobre las propiedades mecánicas de los compósitos neumático/MDPE.

La degradación térmica del neumático es completa sólo a temperaturas mayores a 450°C y el producto de mayor abundancia consiste de ceras (42 a 46%p/p), lo cual se asocia a la predominancia de reacciones secundarias, favorecidas a temperaturas mayores a 600°C. Los gases obtenidos son abundantes en compuestos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, identificándose principalmente isobuteno, y 3-metil-1-buteno y 2-metilbutano provenientes de la degradación del NR. Sólo se observa efecto de la temperatura a valores mayores a 600°C para la cual aumenta la formación de productos líquidos (20,8%p/p a 700°C) y gaseosos (32,1%p/p a 700°C) con la consecuente disminución de producción de ceras, mientras que un menor flujo de nitrógeno disminuye el rendimiento de ceras y aumenta el de líquidos sólo a altas temperaturas (700°C). La presencia de catalizador mediante una estrategia de reacción catalítica in situ o en fase gaseosa no modifica los rendimientos de los productos, la composición de los productos gaseosos ni las temperaturas de inicio de la reacción, sino que solo favorecen la formación de coque. El flujo de nitrógeno y el tamaño de partículas no presentan efecto significativo sobre el rendimiento ni composición de los productos.

Un alto contenido de particulado de neumático y un mayor tamaño de partícula disminuyen considerablemente las propiedades mecánicas de los compósitos, siendo siempre menores a los de la matriz pura, lo cual se asocia a la baja compatibilidad entre ambas fases. La temperatura de procesamiento y de prensado y la adición de compatibilizante permite mejorar la compatibilidad entre ambas fases de manera leve, mientras que el tratamiento por plasma disminuye la compatibilidad. Solamente un control sobre el tamaño de partícula permite obtener propiedades mecánicas adecuadas. Un particulado de neumático con tamaños menores a 104 µm permite obtener propiedades mecánicas de la mezcla que se comparan con las del MDPE puro, con una elongación en la rotura de 427,5%.

*A mi Madre, por su enorme e infinito amor. Porque me ha acompañado en la vida y me ha llevado siempre hacia adelante.*

*A mi Padre, por su amor y sus enseñanzas. Porque mis momentos más felices han sido a su lado.*

*Este trabajo está dedicado a ustedes. Los amo mucho.*

## **Agradecimientos**

A mis Padres, porque lo han sido todo en mi vida, porque han caminado a mi lado, porque cada uno de mis pasos ha sido por y gracias a ellos y porque me han enseñado que si te caes te vuelves a parar como sea para seguir andando, cada día más fuerte. Gracias por entregarme sus vidas, por cuidarme y por hacer de mí una mejor persona.

A mi profesor guía Humberto Palza, por darme la oportunidad de integrarme a este proyecto y confiar en mis capacidades, justo en un momento difícil de mi vida; porque con eso me recordó lo que realmente amaba hacer.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, en especial a Juanito y a Omar (maestro del arte de la pirolisis), por compartir conmigo, por enseñarme lo que saben y porque sin ellos este trabajo no sería posible.

# Tabla de Contenido

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Antecedentes Generales .....	1
1.1.1 Mercado de los Neumáticos en Chile .....	1
1.1.2 Composición de los Neumáticos.....	2
1.2 Problemática y Motivación .....	6
1.2.1 Neumáticos Mineros.....	7
1.2.2 El Problema .....	9
1.2.3 La Solución: Reciclaje .....	10
2. OBJETIVOS .....	25
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS .....	26
3.1 Materiales .....	26
3.2 Procedimientos .....	26
3.2.1 Pirolisis.....	26
3.2.2 Preparación de mezclas de polietileno y particulado de NFU .....	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	32
4.1 Pirolisis.....	32
4.1.1 Composición del particulado de NFU.....	32
4.1.2 Cinética de la temperatura en el lecho de pirolisis.....	33
4.1.3 Estudio de degradación térmica y catalítica del particulado de NFU mediante TGA y DTG.....	33
4.1.4 Efecto de la temperatura sobre rendimientos de productos de pirolisis.....	36
4.1.5 Efecto de la temperatura sobre la composición de productos gaseosos.....	39
4.1.6 Efecto del flujo de nitrógeno sobre rendimientos de productos de pirolisis y composición de producto gaseosos .....	47
4.1.7 Efecto del tamaño del particulado sobre rendimientos de productos de pirolisis y composición de producto gaseosos.....	49
4.1.8 Efecto del catalizador sobre rendimientos de productos de pirolisis y composición de producto gaseosos .....	51
4.2 Reciclaje Secundario de NFU.....	56
4.2.1 Efecto del contenido de NFU .....	56
4.2.2 Efecto del tamaño de partícula de NFU.....	58
4.2.3 Efecto de temperatura de procesamiento y de prensado.....	62

4.2.4 Efecto de la adición de compatibilizante MA-g-PE.....	65
4.2.5 Efecto de compatibilización con plasma de aire .....	66
5. CONCLUSIONES.....	70
5.1 Pirolisis.....	70
5.2 Reciclaje Secundario .....	70
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
7. ANEXOS .....	75
Anexo A: Cromatogramas de muestras gaseosas productos de pirolisis .....	75

# Índice de Ilustraciones

Figura 1. Estructura química de monómeros constituyentes de cauchos. a. Caucho natural. b. Cauchos sintéticos BR y SBR.....	3
Figura 2. Estructura química típica de un neumático. ....	7
Figura 3. (Izq) Cantidad de NFU acumulados por algunas mineras en el año 2010. (Der) Cantidad de NFU desechados anualmente por algunas mineras en el año 2010. ....	7
Figura 4. Camión minero Caterpillar modelo 795F AC. ....	8
Figura 5. Esquema de clasificación de reciclaje de residuos poliméricos.....	11
Figura 6. a. Esquema representativo del proceso de pirolisis de polímeros. b. Diagrama de flujo del proceso de pirolisis global. ....	20
Figura 7. Mecanismos de reacciones de propagación de la descomposición térmica de polímeros. a. transferencia de H intramolecular. b. transferencia de H intermolecular. c. unzipping. ....	23
Figura 8. Esquema del mecanismo de degradación térmica del NR. a. Mecanismo de iniciación. b. Mecanismo de propagación para formación de monómero. c. Mecanismo de propagación para formación de dímero.....	24
Figura 9. Posiciones de craqueo en la cadena de SBR. ....	24
Figura 10. Esquema del montaje experimental para reacciones de pirolisis térmica y catalítica. ....	28
Figura 11. Probeta para ensayos de tracción de compósitos y sus dimensiones. ....	31
Figura 12. Curva temperatura en el centro del lecho de particulado de NFU en el reactor de pirolisis versus tiempo de reacción.....	33
Figura 13. Curvas TGA de degradación térmica y catalítica del particulado de NFU.....	34
Figura 14. Curvas DTG de degradación térmica y catalítica del particulado de NFU. ....	35
Figura 15. Rendimientos máxicos de productos de pirolisis, en función de la temperatura final de reacción. ....	36
Figura 16. Efecto del tiempo de reacción sobre rendimientos de pirolisis a 350°C....	38
Figura 17. Cromatograma de productos gaseosos obtenidos por pirolisis a 480°C y agrupación de peaks.....	40
Figura 18. Cromatogramas de productos gaseosos de pirolisis del NFU, NR y SBR a 480°C.....	42
Figura 19. Estructuras químicas de los principales compuestos en los productos gaseosos de pirolisis. ....	43
Figura 20. Posibles posiciones de craqueo térmico de una molécula de neumático durante pirolisis. ....	46
Figura 21. Esquemas de algunos ejemplos de reacciones secundarias de formación de compuestos aromáticos y poliaromáticos. ....	47
Figura 22. Efecto del flujo de nitrógeno sobre el rendimiento máxico de productos de pirolisis realizada a 480°C.....	48
Figura 23. Efecto del flujo de nitrógeno sobre el rendimiento máxico de productos de pirolisis realizada a 700°C.....	49

Figura 24. Efecto del tamaño del particulado de NFU sobre el rendimiento másico de productos de pirolisis.....	50
Figura 25. Distribución de tamaños del particulado de NFU Tamaño 1.....	51
Figura 26. Rendimientos másicos de productos de pirolisis, en función de la razón masa catalizador/masa NFU. ....	52
Figura 27. Efecto de la estrategia de reacción catalítica sobre el rendimiento másico de productos de pirolisis. ....	54
Figura 28. Esfuerzo máximo versus contenido de particulado de NFU.....	57
Figura 29. Elongación en la rotura versus contenido de particulado de NFU.....	58
Figura 30. Esfuerzo máximo versus tamaño de partícula de NFU.....	59
Figura 31. Elongación en la rotura versus tamaño de partícula de NFU.....	59
Figura 32. Distribuciones de tamaño de los particulados de NFU. a. Particulado T1. b. Particulado T1-250. c. Particulado T1-104. ....	61
Figura 33. Esfuerzo máximo versus temperatura de procesamiento.....	63
Figura 34. Elongación en la rotura versus temperatura de procesamiento. ....	63
Figura 35. Esfuerzo máximo versus temperatura de prensado.....	64
Figura 36. Elongación en la rotura versus temperatura de prensado.....	64
Figura 37. Esfuerzo máximo del compuesto MDPE/NFU compatibilizado con MA-g-PE. ....	66
Figura 38. Elongación en la rotura del compuesto MDPE/NFU compatibilizado con MA-g-PE. ....	67
Figura 39. Esfuerzo máximo del compuesto MDPE/NFU compatibilizado con plasma de aire. ....	67
Figura 40. Elongación en la rotura del compuesto MDPE/NFU compatibilizado con plasma de aire.....	68
Figura 41. Efecto del plasma sobre polímeros.....	69
Figura 42. Cromatograma de productos gaseosos para distintas temperaturas de pirolisis. A. 350°C, B. 400°C, C. 450°C, D. 480°C, E. 600°C, F. 700°C.....	75
Figura 43. Cromatograma de productos gaseosos para bajo flujo de nitrógeno y reacción a 700°C.....	78
Figura 44. Cromatograma de productos gaseosos para distintas razones masa catalizador/masa NFU en catalización in situ. . A. 0,1, B. 0,2, C. 0,75.....	79
Figura 45. Cromatograma de productos gaseosos para catalización en fase gaseosa. ....	80
Figura 46. Cromatograma de productos gaseosos para tamaño de partícula 2. ....	81

# Índice de Tablas

Tabla 1. Composición representativa de cauchos en algunos tipos de neumáticos fuera de uso. ....	4
Tabla 2. Composición representativa de aditivos químicos en neumáticos fuera de uso provenientes de automóviles. ....	4
Tabla 3. Caracterización del catalizador HMOR. ....	26
Tabla 4. Propiedades del MDPE DOW NG 6895. ....	27
Tabla 5. Parámetros de operación del proceso de pirólisis y los respectivos valores ensayados. ....	27
Tabla 6. Parámetros de operación del proceso de mezcla en fundido y valores ensayados. ....	30
Tabla 7. Análisis próximo del particulado de NFU. ....	32
Tabla 8. Principales parámetros de la degradación térmica de NFU a distintas velocidades de calentamiento. ....	35
Tabla 9. Rendimientos máxicos de productos de pirolisis, en función de la temperatura final de reacción. ....	36
Tabla 10. Composición del producto gaseoso. ....	40
Tabla 11. Composición del producto gaseoso para diferentes temperaturas de pirolisis. ....	41
Tabla 12. Rendimientos de productos de pirolisis a 480°C de NR y SBR puros. ....	43
Tabla 13. Masa y precio de mercado de especies gaseosas obtenidas por la pirolisis de 100 kg de NFU a 700°C. ....	44
Tabla 14. Efecto del flujo de nitrógeno sobre la composición del producto gaseoso de pirolisis. ....	49
Tabla 15. Efecto del tamaño del particulado de NFU sobre la composición del producto gaseoso de pirolisis. ....	50
Tabla 16. Tamaños promedio de las muestras de particulado de NFU Tamaño 1 y Tamaño 2. ....	51
Tabla 17. Composición del producto gaseoso para diferentes razones de masa catalizador/masa NFU. ....	53
Tabla 18. Efecto de la estrategia de reacción catalítica en fase gaseosa sobre la composición del producto gaseoso de pirolisis. ....	55
Tabla 19. Diámetros 10, 50 y 90 de las muestras de menor tamaño y tamizadas de particulado de NFU. ....	60

# **1. INTRODUCCIÓN**

## **1.1 Antecedentes Generales**

En el mundo se ha generado una creciente preocupación por las grandes cantidades de desechos sólidos que se generan anualmente tanto a nivel doméstico como a nivel industrial, siendo este último el más perjudicial, ya que representa un elevado volumen de desecho en áreas localizadas. Uno de los residuos sólidos que más caracterizan a las sociedades desarrolladas modernas, tan dependientes del automóvil y otros medios de transporte similares, son los Neumáticos Fuera de Uso (NFU).

### **1.1.1 Mercado de los Neumáticos en Chile**

El mercado de la producción y venta de neumáticos crece año a año y se convierte en una industria lucrativa y atractiva para quienes ingresan a ella. Según estimaciones del año 2007, la producción mundial de NFU es de aproximadamente  $5 \times 10^6$  ton/año (2,5 millones de toneladas en USA, 2,5 millones de toneladas en Europa y 0,5 a 1 millón de toneladas en Japón) [1,2], y cerca del 65 a 70% de estos desechos son eventualmente dispuestos, ya sea de forma legal o ilegal, en rellenos.

Actualmente en Chile se comercializan neumáticos de distintos tipos, tamaños y usos, provenientes de más de 100 distintos fabricantes [3]. Una de las principales causas de esta amplia oferta se asocia al constante aumento del parque automotriz y el creciente atractivo que representa este mercado para los importadores. Según datos entregados por la Cámara Nacional de Comercio Automotriz de Chile (CAVEM), sólo entre Enero y Noviembre de 2011 se han inscrito 318.355 vehículos, 303.489 de ellos correspondientes a medios de transporte livianos y 14.966 a camiones. La Asociación Nacional Automotriz de Chile (ANAC) especifica que en Noviembre de 2011 las ventas de vehículos livianos crecieron un 18% respecto del mismo mes del año 2010. Chile presenta actualmente un parque automotriz de vehículos y camionetas, cercano a los 3.000.000, con una tasa de habitantes por auto que ha aumentado desde 7,1 hasta 5,3 desde el año 2010 hasta hoy. Esto conlleva a un aumento de las importaciones de neumáticos, que durante el año 2010 cerró en 1.946.173 unidades para autos y 925.867 para camionetas [3]. De acuerdo a estimaciones de la empresa Bridgestone, en Chile hay un mercado de más de 2,5 millones de neumáticos, cifra que crece levemente por sobre el crecimiento del país. Adicionalmente, el mercado de neumáticos ha crecido cerca de un 6% anual [4].

No solamente la industria de vehículos comerciales se ha visto beneficiada por un aumento en sus ventas. Debido al actual auge de la industria minera, que

utiliza camiones que necesitan de enormes neumáticos para transportar los materiales minerales, la fabricación y utilización de estos tipos específicos de neumáticos ha incrementado, beneficiando ampliamente al sector; el hecho de ser el mayor productor de cobre del mundo convierte a Chile en un gran consumidor de neumáticos para sus camiones y maquinaria. En Chile, sólo en el año 2010, se importaron 29 mil toneladas de neumáticos para la minería, lo que incluye los utilizados para los camiones transportadores de mineral [5]. A lo anterior se suma el interés de las marcas orientadas a la producción de neumáticos por entregar soluciones a las diferentes compañías del sector minero. La alta cantidad de neumáticos desechados de forma indiscriminada y su creciente acumulación genera grandes problemas de contaminación de suelos, lo cual ha llevado a la búsqueda de soluciones eficientes que permitan su eliminación adecuada.

### **1.1.2 Composición de los Neumáticos**

Los componentes básicos utilizados en la fabricación de neumáticos son:

- Cauchos naturales y sintéticos
- Textiles y acero (refuerzos de la estructura física toroidal del neumático; se usan materiales textiles tales como Kevlar, u otras fibras como nylon o poliéster)
- Aditivos químicos

En general los neumáticos están conformados por más de 200 componentes [6]. Las proporciones en que estos son utilizados dependen fuertemente de las características específicas del neumático (su tipo y uso), y en menor grado del fabricante (formulaciones bastante similares para muchos de ellos).

#### **1.1.2.1 Cauchos o Elastómeros**

El material en mayor abundancia presente en los neumáticos, en proporciones aproximadas de 60 a 65%p/p, corresponde a cauchos o elastómeros, materiales poliméricos amorfos que presentan gran capacidad elástica, pudiendo ser estirados fácilmente hasta 500 o incluso 1000 veces su tamaño original, sin pérdidas de energía por calor, y que al dejar de aplicar la fuerza de elongación, recuperan sus dimensiones originales, sin observarse deformaciones permanentes. Esto requiere que el polímero sea completa o casi completamente amorfo, que posea una baja temperatura de transición vítrea y que presente fuerzas intermoleculares débiles y una estructura flexible en sus cadenas, de manera de obtener una alta movilidad relativa entre ellas [7].

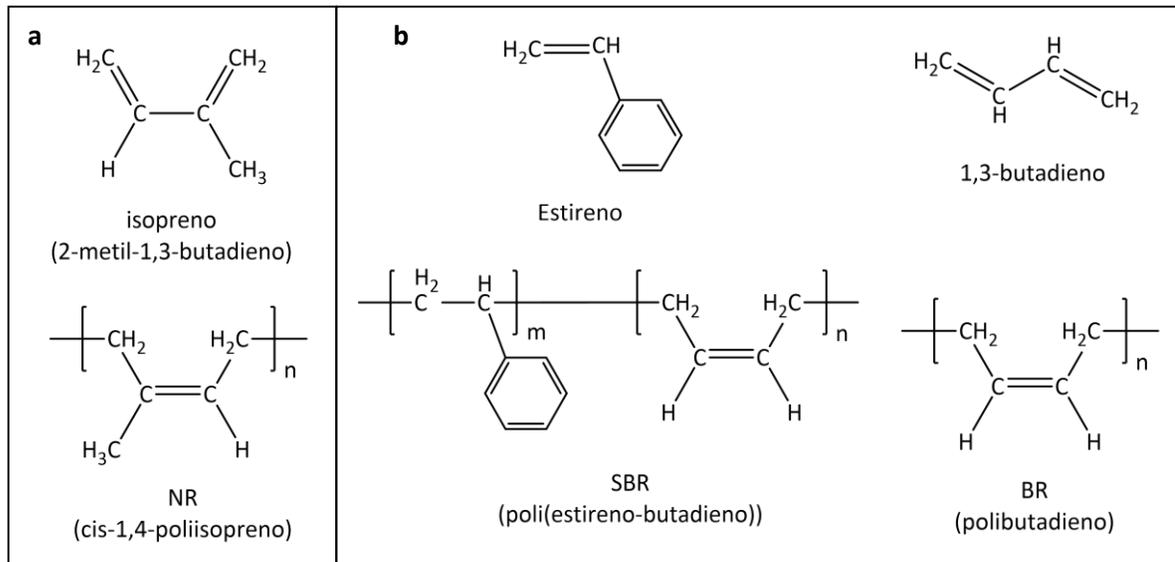
Existen 2 grandes grupos de cauchos que se aplican directamente a la producción de neumáticos: caucho natural y cauchos sintéticos.

### Caucho Natural

El caucho natural se extrae comercialmente a partir de la savia del árbol *Hevea Brasiliensis*, nativo del amazonas y que también se cultiva en plantaciones de regiones tropicales del sudeste asiático. El caucho se encuentra en forma de una dispersión coloidal de polímeros en agua y de aspecto lechoso llamada látex. Más del 90% del caucho natural utilizado comercialmente proviene de esta planta; el resto se produce sintéticamente [7].

Químicamente el caucho natural corresponde a poli(isopreno), un polímero del monómero 2-metil-1,3-butadieno, también denominado isopreno. Las estructuras químicas de este monómero y su respectivo polímero se pueden observar en la Figura 1a. Debido a la presencia de dobles enlaces en su cadena principal, se generan, en torno a estas zonas, 2 estereoisómeros del poli(isopreno): el estereoisómero cis- y el estereoisómero trans-. El caucho natural se caracteriza por tener una configuración química muy regular y el tipo utilizado normalmente en la formulación de los neumáticos corresponde a la cadena de cis-1,4-poliisopreno (la variante trans presenta mayor rigidez y un menor comportamiento elastomérico), el cual presenta un grado de polimerización comprendido entre 2.000 y 4.500, y un peso molecular del orden de 200.000 g/mol [7].

**Figura 1. Estructura química de monómeros constituyentes de cauchos. a. Caucho natural. b. Cauchos sintéticos BR y SBR.**



## Cauchos Sintéticos

Los cauchos sintéticos que más ampliamente se utilizan en la formulación de neumáticos son: (1) caucho estireno-butadieno (SBR), un copolímero en bloques o aleatorio, dependiendo de la manera en que haya sido sintetizado, de los monómeros estireno y 1,3-butadieno (su composición suele estar entre 10 a 45%p/p de estireno [8]); (2) caucho butadieno o poli-butadieno (BR), un homopolímero del monómero 1,3-butadieno. Las estructuras de los monómeros y de sus correspondientes productos de polimerización se pueden observar en la Figura 1b.

La combinación de cauchos naturales y sintéticos se realiza de modo que los primeros proporcionen elasticidad y resistencia mecánica, y los segundos estabilidad térmica.

En la Tabla 1 se puede observar la composición representativa de caucho natural y cauchos sintéticos en 3 distintos tipos de neumáticos.

**Tabla 1. Composición representativa de cauchos en algunos tipos de neumáticos fuera de uso.**

<b>Caucho, %p/p</b>	<b>Neumático Auto</b>	<b>Neumático Camión</b>	<b>Neumático Minero</b>
NR	35	51	80
SBR	-	39	20
BR	65	10	-

**Tabla 2. Composición representativa de aditivos químicos en neumáticos fuera de uso provenientes de automóviles.**

<b>Aditivo Químico</b>	<b>Composición, %p/p</b>
Negro de Humo	29,59
Ácido esteárico	0,59
Óxido de Zinc	2,96
Azufre	0,9
Aceites aromáticos	2,37
Resinas Fenólicas	2,37

### 1.1.2.2 Aditivos Químicos

A la mezcla de cauchos se les adicionan diferentes compuestos que actúan sobre las propiedades de los materiales; estos tienen la función de mejorar el procesamiento, estabilidad y especificaciones mecánicas como función de una determinada aplicación (funcionamiento en el exterior, exposición a radiación UV, oxidación, etc.). Los que típicamente se consideran en la formulación de los neumáticos son los siguientes:

**A. Antioxidantes:** evitan el envejecimiento por la acción del oxígeno u otros oxidantes, lo que produce endurecimiento progresivo, pérdida de elasticidad y aumento de la fragilidad. Las sustancias más utilizadas son fenil-b-naftilamina o ácido esteárico.

**B. Colorantes:** dan color al material, con el fin de controlar la temperatura de la superficie de este y actúan como estabilizadores de radiación UV.

**C. Cargas o rellenos:** aumentan la masa del producto, permitiendo reducir su precio. Los rellenos más típicos son talcos, greda, carbonatos de cinc o bario, arcillas, etc.

**D. Reforzadores:** elevan la resistencia del caucho frente a acciones específicas. Típicamente se usa óxido de zinc, arcilla y carbonato de magnesio.

De todos los aditivos nombrados anteriormente, sobresale particularmente el negro de humo (o negro de carbono), una forma de carbono amorfo que es utilizado con distintos objetivos, cumpliendo a la vez funciones antioxidantes, reforzadoras y de coloración, como se indica a continuación:

- Dar resistencia a la abrasión (disminuye el desgaste por roce)
- Pigmentar el caucho (el color negro característico de los neumáticos proviene del negro de humo). Esto le entrega resistencia a los efectos de la radiación UV, ya que actúa como una excelente pantalla, absorbiendo la mayoría de la radiación que alcanza al neumático y convirtiéndola en calor, impidiendo así el ataque degradativo de fotones de alta longitud de onda sobre las cadenas de polímero
- Captador de radicales libres dañinos al enlazarse a ellos una vez que son formados

### **1.1.2.3 Adición de Azufre a Neumáticos mediante Vulcanización**

Inicialmente el caucho natural presentaba ciertas limitaciones técnicas dentro de los rangos de temperatura a los cuales comúnmente se somete al ser utilizado en neumáticos, ya que se volvía tieso y frágil a bajas temperaturas, y blando y pegajoso al calentarse. La invención de la vulcanización logró superar tal problema. Hoy en día el caucho que se emplea exhibe excelentes propiedades, debido a que se le somete a este proceso.

En el proceso de vulcanización se genera el entrecruzamiento de las cadenas del polímero para reducir el deslizamiento entre ellas, con lo cual se estabiliza su estructura morfológica. Esto le entrega a las moléculas de caucho la habilidad de recuperarse rápida y completamente frente a las deformaciones, además de darles una mayor resistencia a la tensión (aproximadamente 10 veces mayor) [7]. Se usan diversos métodos químicos, pero el soporte principal de la industria es, hasta el día de hoy, la vulcanización con azufre. En este tipo de vulcanización son los átomos de azufre los que generan enlaces entre las cadenas de caucho, actuando como puentes entre ellas y produciendo el entrecruzamiento deseado. En la Figura 2 se puede observar la estructura típica de las moléculas de caucho vulcanizadas con azufre. La vulcanización comercial con azufre se lleva a cabo en presencia de aceleradores y activadores, que incrementan la velocidad y eficiencia del proceso; el óxido de zinc y el ácido esteárico son los más comúnmente utilizados. Luego de la vulcanización el azufre presente se combina en la red de moléculas de cauchos de varias maneras distintas; puede estar presente como monosulfuros, disulfuros o polisulfuros, pero también está presente como sulfuros pendientes, además de mono y disulfuros cíclicos. El azufre tiende a unirse a las moléculas de caucho casi exclusivamente en las posiciones alílicas de estas [7]. En la Tabla 2 se observa la composición típica de aditivos de algunos neumáticos [9,10].

## **1.2 Problemática y Motivación**

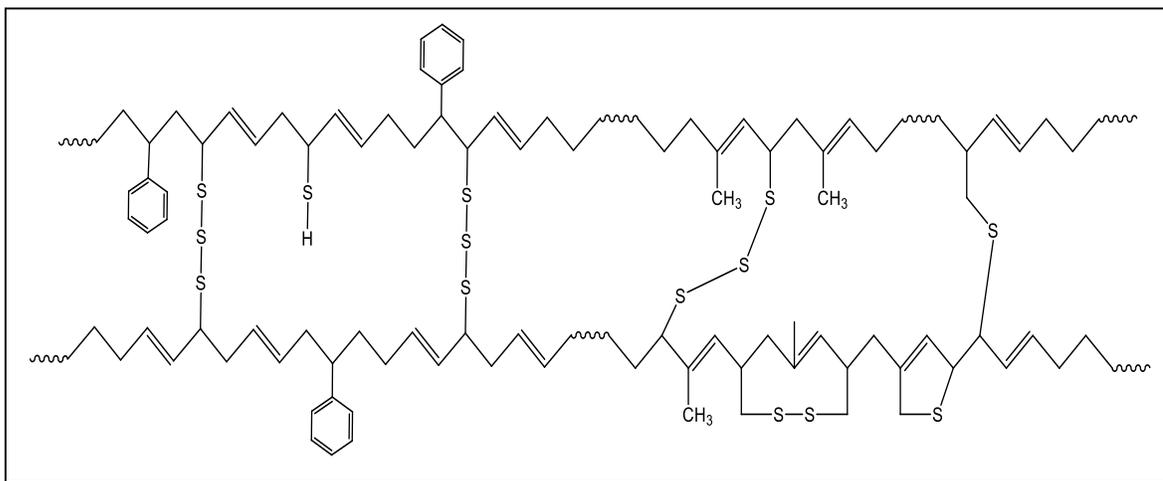
Según un diagnóstico generado para el año 2009 por el Consejo de Producción Limpia (CPL) y la Cámara de la Industria del Neumático de Chile (CINC), con la cooperación del gobierno alemán, de los cerca de 3 millones de NFU que se generan en el país cada año, equivalentes a 42 mil toneladas, casi 2,5 millones provienen de vehículos livianos (equivalente a 22 mil toneladas de residuos). De esta enorme cantidad de "basura", 4 mil toneladas son aporte del transporte público; 14 mil toneladas son de vehículos de carga; y 3 mil de vehículos agrícolas. Adicionalmente, se estima que la industria minera genera 12 mil toneladas anuales de neumáticos mineros de desecho [11,12]. Con respecto a esto último, en la Figura 3 se puede observar información

correspondiente al mes de Julio del año 2011 acerca del desecho y acumulación de neumáticos mineros generados por algunas empresas mineras importantes.

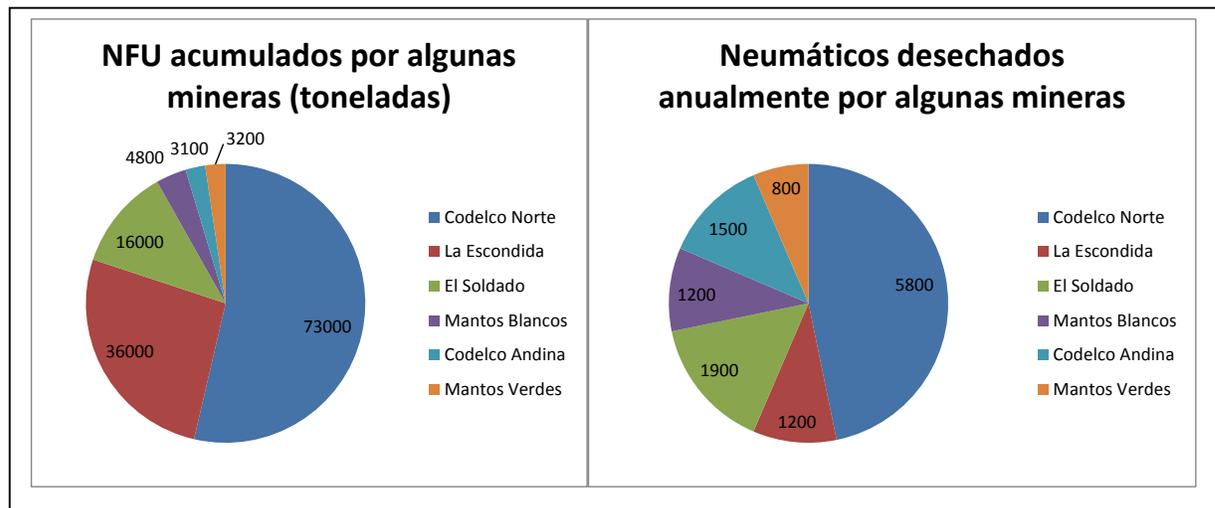
### 1.2.1 Neumáticos Mineros

Los camiones mineros utilizados en las minas de superficie han crecido significativamente en términos de tamaño y capacidad. En la actualidad se observa un verdadero gigantismo de los equipos de operación minera, como el que se observa en la Figura 4, un camión Carterpillar modelo 795F AC de 7 metros de alto y con capacidad de carga de 345 toneladas, el camión minero más grande del mundo.

**Figura 2. Estructura química típica de un neumático.**



**Figura 3. (Izq) Cantidad de NFU acumulados por algunas mineras en el año 2010. (Der) Cantidad de NFU desechados anualmente por algunas mineras en el año 2010 [5].**



Codelco cuenta con dos de estos equipos operando en la División Radomiro Tomic [5]. Se están diseñando, produciendo y aceptando por la industria, camiones cada vez más grandes sólo por una razón: economía de escala.

Los neumáticos han crecido en conjunto con el tamaño y capacidad de los camiones, transformándose en un equipo bastante costoso. Para el año 2011, los precios de los neumáticos de 3,5 metros de diámetro de los camiones Caterpillar Inc. que se utilizan para transportar mineral de hierro y carbón, rozaron los US\$100.000, según Leighton Holdings Ltd., contratista de empresas mineras como BHP Billiton Ltd. y Anglo American Ltda [13]. Cada camión minero está provisto de 6 neumáticos y cada uno de ellos mide alrededor de 4 m de diámetro y pesa 3 Ton. Con una vida útil de sólo 1 año, estas gigantescas ruedas son desechadas sin tratamiento previo, manteniéndose enterradas y acopiadas en vertederos destinados para ello, constituyendo un pasivo ambiental que se ha considerado potencialmente peligroso. Se estima que sólo la división de Codelco Norte tendría más de 70 mil Ton de neumáticos en desuso amontonados en canchas de acopio en medio del desierto, lo que equivale a más de 20 mil neumáticos que han sido dados de baja. Estos residuos sólidos alcanzan un promedio mensual de 120 unidades en cada yacimiento de Codelco Norte: Chuquicamata, Radomiro Tomic y Mina Sur [5].

En este tipo de neumáticos, el 80% del caucho es natural, lo que entrega una mayor capacidad para disipar calor y resistencia a la abrasión, dados los enormes pesos que deben soportar, pero una menor resistencia al desgaste, lo que se soluciona con una mayor proporción de negro de humo que aumenta tal resistencia; pero el carbono tiende a retener el calor, de manera que el neumático se calienta más fácilmente. La elección de la composición dependerá del uso que se le dé al neumático.

**Figura 4. Camión minero Caterpillar modelo 795F AC.**



## 1.2.2 El Problema

En Chile no existe legislación medioambiental específica para la gestión de los NFU, ni mucho menos para establecer algún método de reciclaje, algo que sí es habitual en países más desarrollados. Las autoridades ambientales chilenas no han definido con claridad el destino de estos residuos, de manera que las grandes compañías mineras no tienen obligación alguna, ni tampoco se ven motivadas a tratar esos desechos [5]. Lo anterior ha provocado que los Neumáticos Mineros Fuera de Uso (NMFU) se transformen en uno de los desechos sólidos industriales que más destacan.

La mala gestión de neumáticos presenta los siguientes inconvenientes:

### *Punto de vista medio ambiental*

En principio los NMFU no generan ningún peligro inmediato, pero su eliminación de manera inapropiada puede contaminar gravemente el medioambiente. Los neumáticos han sido diseñados para resistir condiciones mecánicas y meteorológicas duras: son resistentes al ozono, a la luz y a las bacterias, lo que los hace altamente no degradables. A pesar de esta aparente estabilidad, es esencial asegurarse que los neumáticos no sean manejados de manera que puedan causar daño al medio ambiente. Entre los potenciales riesgos que presentan los NFU en terrenos de acopio, se pueden considerar:

- Generación de lixiviados: compuestos producidos por degradación química parcial de los NFU que filtran a través del terreno de disposición y alcanzan las napas subterráneas. En ambiente ácido, los NFU producen concentraciones de metal lixiviado que sobrepasan los límites permitidos para el agua potable; los metales detectados en las mayores concentraciones incluyen bario, cadmio, cromo, plomo, selenio y zinc.
- Quema descontrolada al aire libre (hoy en día totalmente prohibida en Chile): técnica no aceptable medioambientalmente, ya que libera a la atmósfera niveles potencialmente peligrosos de CO e hidrocarburos mono/poli aromáticos. Además, su alta capacidad calorífica impide que los incendios no controlados sean fácilmente extinguidos.
- Luego de la quema al aire libre, algunos compuestos orgánicos, como aceites pirolíticos, se depositan en los suelos y pueden producir daños a la flora y fauna del lugar.
- Bajo ciertas condiciones climáticas los desechos de neumáticos se pueden convertir en lugares de desarrollo y crecimiento de roedores e insectos, tales como mosquitos, los cuales son capaces de transmitir

enfermedades a los humanos. Esto es de particular interés en zonas con climas tropicales y subtropicales.

- Los neumáticos enteros son flexibles y por su forma y tamaño limitan la rehabilitación del vertedero al ser muy difícilmente compactables.
- Debido al entrecruzamiento con átomos de azufre entre cadenas de caucho generado en la vulcanización, este material se comporta muy similar a un termoestable, de manera que no es factible volver a procesarlo a altas temperaturas en estado fundido (moldeo), sin incurrir en una pérdida importante de material. Esta imposibilidad de reciclaje lo convierte en un desecho que se acumula en vertederos de manera indefinida.

### *Punto de vista económico*

Las empresas mineras no aprovechan el costo de oportunidad del caucho de los neumáticos que acumulan, ni el costo de oportunidad del terreno ocupado por ellos; el almacenamiento en centros de acopio no permite recuperar ni energía ni materia, por lo que a partir de ellos no se puede obtener valor alguno y genera actualmente costos directos a las empresas.

Dado lo anterior, se hace evidente la necesidad de crear y desarrollar tecnologías que puedan aprovechar esta gran cantidad de desecho. El desarrollo de tecnologías de reciclaje con valor agregado es altamente deseable ya que incrementaría el incentivo económico para reciclar polímeros. Existen variadas soluciones que se han llevado a cabo para intentar disminuir este problema medioambiental, sin embargo el aprovechamiento directo del caucho del neumático usándolo como materia prima para reacciones de pirólisis, que producen productos gaseosos y líquidos potencialmente comercializables, o como relleno de otros materiales, es la aproximación comercial y socialmente más ventajosa [14].

### **1.2.3 La Solución: Reciclaje**

Los procesos de reciclaje de residuos poliméricos se pueden clasificar en 4 categorías mayores [14], como se puede observar en la Figura 5.

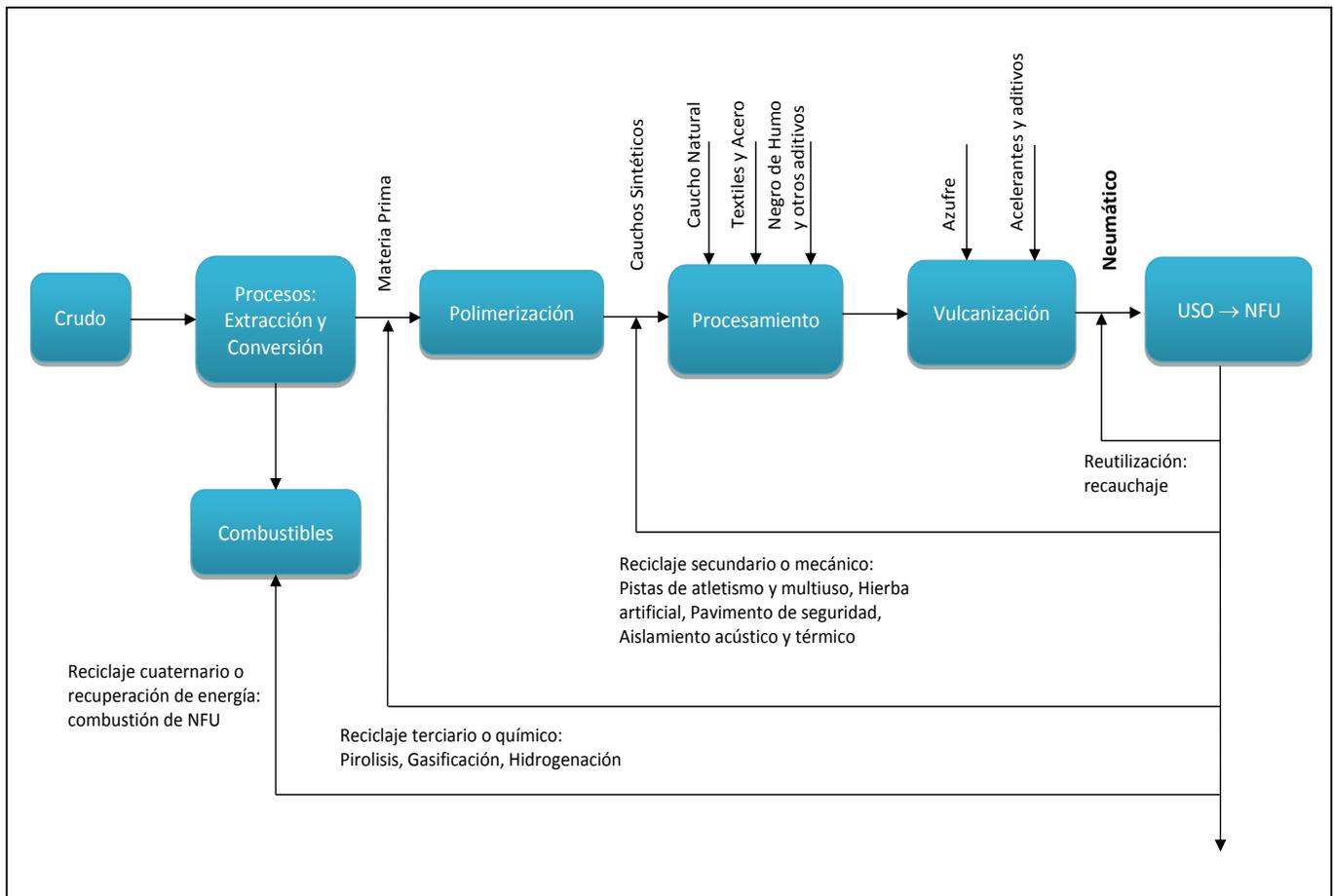
**A. Reutilización:** es la alternativa que utiliza menos energía y menos recursos materiales. En el caso particular de NFU enteros, actualmente se tienen las siguientes alternativas:

- Recauchaje.
- Arrecifes artificiales
- Geomallas.

- Balas de neumáticos.
- Barreras acústicas.
- Pistas provisionales en terrenos poco estables.

A diferencia de otros materiales poliméricos la reutilización de NFU enteros no requiere de clasificación previa, sino que solamente de retirar las partes metálicas.

**Figura 5. Esquema de clasificación de reciclaje de residuos poliméricos [14].**



**B. Reciclaje secundario o mecánico:** métodos a través de los cuales los NFU son triturados mediante medios mecánicos hasta su reducción a material particulado de tamaño o distribución de tamaños adecuada al fin que se le quiera dar (que es bastante variado, pudiendo ir desde más de 300 mm cada corte, hasta material pulverizado, con tamaños menores a 0,8 mm [15]), previa separación y retiro de metales y materiales textiles. Luego las partículas de NFU son utilizadas como aditivos o rellenos para polímeros reciclados,

polímeros vírgenes u otro material (bitumen o asfalto, por ejemplo). Los procesos más empleados para hacer esto son [6]:

- molienda mecánica a temperatura ambiente, llevada a cabo en un molino de dos rollos tipo "cracker", donde cada uno de ellos contiene ranuras con bordes afilados que rompen el caucho. La distribución y tamaño de partícula del granulado depende del número de veces que se pasa el material por el rodillo y del tipo de rodillo empleado.
- molienda criogénica, la cual se hace a temperaturas cercanas a los -200°C, a la que el caucho se fragiliza, perdiendo su elasticidad característica y siendo posible desintegrarlo fácilmente. El enfriamiento de las piezas de caucho se hace con nitrógeno líquido, luego estas pasan por un molino de impacto similar a un percutor o martillo, donde son molidas en elementos finos.

De manera previa a la molienda, el material de caucho se somete a la acción de imanes que retiran las estructuras de acero y se colocan sobre plataformas vibratorias que producen el apelmazamiento de los textiles, los que son luego retirados mediante la ayuda de un tamiz.

Actualmente este tipo de reciclaje es el que provee el mayor valor a los desechos de neumáticos, entre los cuales se pueden nombrar:

- Pistas de atletismo y multiuso.
- Campos de hierba artificial.
- Pavimentos de seguridad.
- Aislamiento acústico y térmico.
- Incorporación a mezclas de asfalto.

**C. Reciclaje terciario o químico:** son tecnologías que convierten a los polímeros ya sea en sus monómeros constituyentes (monomer recycling) o en petroquímicos de utilidad (feedstock recycling). Estos productos han demostrado ser útiles como combustibles [14]. Bajo esta categoría se encuentran la pirólisis, gasificación, hidrogenación, craqueo catalítico o por vapor y reducción en altos hornos.

**D. Valorización energética:** se asocia a la combustión de NFU con el objetivo de recuperar el calor de combustión generado. Este tratamiento térmico conlleva problemas asociados:

- Generación de depósitos de cenizas (principalmente sales de plomo y cadmio utilizadas como estabilizadores en la producción de neumáticos).

- Generación de gases tóxicos. Se generan gases como SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, HCN, etc. Se requerirían tratamientos adicionales para una gestión correcta de estos gases.
- Producción de hollín. La quema insuficiente del material produce hollín, que en general requiere una mayor combustión y temperaturas de llama más elevadas.
- Necesidad de incineradoras apropiadas.

El presente trabajo se centra en el estudio de 2 de estos métodos de reciclaje: reciclaje secundario y reciclaje terciario.

### **1.2.3.1 Reciclaje secundario o mecánico**

El reciclaje secundario es la alternativa más sencilla y que más interés ha generado para la disposición de manera segura de los desechos de neumáticos, generando además productos con algún valor. Este consiste básicamente en la mezcla física de particulado de NFU con un material polimérico que tenga la habilidad de fluir bajo ciertas condiciones (soportado usualmente por la acción del calor y/o la presión), de manera que pueda ser moldeado en productos de interés práctico y a un costo aceptable. Esto se puede lograr utilizando resinas termoplásticas, resinas termofijas o compuestos elastoméricos, como potenciales matrices. Sin embargo, siempre se ha preferido como método de reciclaje la utilización de particulado de NFU en matrices termoplásticas, debido a los siguientes aspectos:

- Un pequeño porcentaje de NFU incorporado en termoplásticos (< 10%p/p) se asocia con un consumo muy grande de particulado de NFU, debido a la cuota de mercado de los termoplásticos [16].
- En el mercado hay disponibles termoplásticos reciclados, los cuales pueden ser modificados mediante la incorporación de particulado de NFU. Esto podría llevar a una mejora en las propiedades químicas, físicas y mecánicas resultantes de la mezcla, por lo que el material generado reemplazaría potencialmente a otros productos disponibles.
- Al tratarse de materiales reciclados, los costos asociados a la mejora del material se verían reducidos.

El polímero termoplástico más comúnmente utilizado a nivel mundial es el polietileno. El polietileno es un polímero cuya unidad monomérica básica es el etileno (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), siendo el más sencillo de todos, además de ser uno de los más empleados a nivel mundial, debido a su amplio rango de propiedades y a su bajo costo. Es un termoplástico semicristalino que no daña el medioambiente. Dado que sólo está formado por átomos de carbono e

hidrógeno, se trata de material apolar. Los distintos tipos de polietileno poseen diferentes propiedades, dadas por las condiciones con que se realiza la polimerización, lo que les entrega distintos grados de linealidad a las moléculas generadas. Los 4 tipos más comunes son: polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE) polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); el primero está formado por moléculas altamente lineales, el segundo por cadenas poliméricas lineales con presencia de algunas ramificaciones, mientras que los últimos dos están formados por moléculas bastante más ramificadas.

Dentro de esta clasificación, el MDPE es enormemente popular debido a que exhibe alta resistencia a la radiación UV, alta resistencia mecánica y excelente resistencia y estabilidad química a un amplio rango de compuestos, lo que incluye ácidos (prácticamente no hay ataque), sales, alcoholes, aceites e hidrocarburos; propiedades dadas principalmente por su microestructura cristalina. Las moléculas de MDPE son lineales con pocas ramificaciones, lo que les permite dar al material una cristalinidad de aproximadamente 40% y por lo tanto una baja reactividad y altas fuerzas intermoleculares. Debido a esto último, a pesar de que es menos flexible que el LLDPE, ofrece buenas propiedades de elongación, permitiendo una deformación de hasta un 12% en su límite de fluencia. Por otra parte, el MDPE es relativamente estable frente al calor debido a la alta energía de sus enlaces C-C. Alrededor de los 290 a 300°C en medio inerte comienza el rompimiento y entrecruzamiento de sus cadenas.

Para la mayoría de las aplicaciones el MDPE es un polímero lo suficientemente resistente y no necesita mejoras en sus propiedades. Su resistencia se corrobora incluso bajo condiciones ambientales y mecánicas extremas, como es el que se observa en las pilas de lixiviación de la minería, en donde su utilización como base para geomembranas es la más común y en donde se les somete a enormes pesos (altas columnas de mineral y solución de lixiviación, además de los camiones y otras maquinarias), altas temperaturas y exposición a la radiación UV (instalaciones al aire libre), y a agentes químicos oxidantes fuertes, como lo son las soluciones de ácido sulfúrico utilizados para la lixiviación.

Las propiedades de los polímeros termoplásticos están determinadas principalmente por 3 factores que juegan un rol mayor en la determinación de la durabilidad y propiedades de desempeño durante su uso final, como se indica a continuación:

*a. Peso molecular*

Representa el tamaño o longitud de las cadenas de polímero. El peso molecular del polímero puede afectar las propiedades físicas de este, tales como la resistencia a la tracción y el módulo de Young, resistencia al impacto,

resistencia a la punción, flexibilidad y resistencia calorífica, así como también sus propiedades de durabilidad a largo plazo. Las propiedades mecánicas útiles y asociadas únicamente a los polímeros son consecuencia de sus altos pesos moleculares, y dependen y varían considerablemente con este. La mayoría de las aplicaciones necesitan de altos pesos moleculares para obtener altas resistencias, estando el valor mínimo útil usualmente en el rango de 5.000 a 10.000 g/mol [17]. La procesabilidad del polímero también se ve afectada por esta propiedad; esta disminuye para pesos moleculares muy altos debido a que la viscosidad en fundido se vuelve muy alta y por lo tanto el flujo en fundido es más dificultoso.

Es difícil medir el peso molecular de manera directa, por lo que generalmente una manera más simple de expresarlo es mediante el MFI (Melt Flow Index), un índice que indica la facilidad de flujo de un termoplástico. El MFI es inversamente proporcional al peso molecular del polímero.

#### *b. Distribución de pesos moleculares*

Los polímeros son polidispersos en cuanto a su peso molecular, lo cual quiere decir que, en su forma más pura, son mezclas de moléculas de diferentes pesos moleculares. La razón de esto está dada por las variaciones estadísticas presentes en los procesos de polimerización. De esta manera, cuando se habla de peso molecular de un polímero, generalmente se refiere al peso molecular promedio de este. El control del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares generalmente se utiliza para obtener y mejorar ciertas propiedades físicas deseadas en el polímero producto; es una propiedad fundamental que determina la procesabilidad y las propiedades de uso final del polímero. Un ensanchamiento de la distribución del peso molecular tiende a mejorar el flujo del polímero cuando este está siendo procesado a altas velocidades de corte debido a que la fracción de bajo peso molecular actúa como una "ayuda de procesamiento" para las cadenas de mayor peso molecular, que dificultan el flujo en fundido.

#### *c. Cristalinidad*

Las propiedades de los polímeros son muy dependientes de su morfología, particularmente de la cristalinidad. La mayoría de los polímeros exhibe simultáneamente las características de los sólidos cristalinos y amorfos, razón por la cual se les denomina semi-cristalinos. Los términos cristalino y amorfo se utilizan para indicar, respectivamente, las regiones ordenadas del polímero, donde las cadenas se doblan y empaquetan eficientemente y regularmente en regiones densas, y las regiones desordenadas, donde las cadenas se disponen de forma aleatoria en su orientación, enredándose entre sí. La proporción existente entre las regiones cristalinas con respecto a las regiones amorfas se expresa como el grado de cristalinidad del polímero y expresa la morfología y densidad de empacamiento de las cadenas poliméricas.

El grado de cristalinidad tiene un pronunciado efecto sobre el desempeño del polietileno, especialmente sus propiedades mecánicas y resistencia química. Las moléculas altamente empacadas dentro de las zonas cristalinas crean regiones densas con una alta cohesión intermolecular que no permiten la existencia de volúmenes libres a través de los cuales se pueda dar permeación, de manera que estas son resistentes a la penetración y difusión por parte de químicos, gases y vapores. Un aumento en el grado de cristalinidad lleva a un aumento directo de:

- rigidez y dureza
- resistencia a la tracción
- resistencia química
- punto de fusión

Además de una disminución de:

- difusión y permeabilidad
- elongación en la rotura
- flexibilidad
- resistencia al impacto
- resistencia al rompimiento por estrés

Una disminución de la cristalinidad también implica una reducción en el número de moléculas de atadura en las regiones amorfas, las cuales son susceptibles al ataque químico (oxidación, por ejemplo) y al efecto de separación de las zonas cristalinas por medio de arranque. En los polímeros lineales es sencillo conseguir la cristalización, dado que no existen ramificaciones que opongan resistencia. Si el polímero es ramificado, en cambio, no es posible conseguir una cristalización completa. Además, si existen ramificaciones excesivas se puede evitar por completo la cristalización.

#### *Mezclas de polietileno y caucho*

Varios estudios [6, 18-27] han establecido que la baja compatibilidad entre el polietileno y partículas de NFU, producida por la baja adhesión interfacial entre ambas fases, es crucial al momento de generar compósitos que muestren buenas propiedades mecánicas, tales como una alta elongación en la rotura y esfuerzo máximo. En [6,26] se reporta que sólo con un contenido del 5%p/p de NFU la elongación en la rotura se reduce en un 94%. La baja elongación en la rotura es una consecuencia directa de la falta de adhesión entre los materiales.

Para mejorar la resistencia y otras propiedades de las mezclas generadas, es necesario seguir estrategias de compatibilización. Tales estrategias están enfocadas a asegurar la adherencia necesaria entre la matriz y las partículas de NFU, de manera de establecer una buena transferencia de esfuerzos entre

ambos componentes. Casi la totalidad de estas estrategias está dirigida a la modificación de la superficie de las partículas de NFU; estas modificaciones hacen que las interfaces de ambas fases sean similares entre sí o proveen sitios de interacción específicos entre ellas, por lo que suelen denominarse procedimientos de activación de superficie. El resultado es un sistema compatible con propiedades mecánicas útiles. En general la compatibilización se puede lograr a través de métodos físico-mecánicos o químicos, pero en muchos de estos tanto aspectos físicos como químicos se ven involucrados.

Los siguientes métodos pueden ser utilizados para la modificación de la superficie de las partículas de NFU:

### *1. Métodos físicos*

Se utilizan tratamientos físicos en distintos ambientes (secos o húmedos), los cuales resultan en cambios químicos en la superficie del NFU. En este ámbito se han explorado procedimientos con gases reactivos (mezcla de oxígeno y cloro [17]), ozono, plasma, corona e irradiación con haz de electrones (EB) [28]. La irradiación de sistemas orgánicos en aire produce su oxidación, la cual se manifiesta en la aparición de grupos peróxidos, hidroperóxidos, hidroxilos y carbonilos [26]. La presencia de estos grupos garantiza la compatibilización del NFU modificado con polímeros polares.

La oxidación de la superficie del NFU también se ha hecho con soluciones de  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  y  $H_2SO_4$  para mejorar su compatibilidad con HDPE. En [6] se establece que el efecto de tal tratamiento es mejorar la compatibilidad entre las fases y por lo tanto las propiedades mecánicas de la mezcla, lo cual se ve principalmente asociado a que la acción corrosiva del ácido genera una superficie más irregular en las partículas, mejorando el anclaje mecánico de las moléculas de PE a la superficie de las partículas de NFU.

En [26] se lleva a cabo la oxidación de la superficie de partículas de NFU de tamaños entre 600 y 700  $\mu m$  sometiénolas a una solución de  $KMnO_4$  y a radiación  $\gamma$  en aire. Se determinó mediante ensayos mecánicos que no se producen mejoras considerables en la mezcla PE/NFU que puedan ser adscritas a una mejora de la adhesión interfacial, de manera que estos tratamientos de superficie no son suficientemente efectivos como para mejorar el desempeño mecánico de las mezclas. Más aún, dosis muy altas de irradiación ( $> 50$  kGy) disminuyen el desempeño mecánico de las mezclas. En [18] también se determinó una muy leve mejora en las propiedades de las mezclas cuando se lleva a cabo el mismo procedimiento anterior, observando un aumento del 20% en la elongación en la rotura de estas.

## 2. *Métodos Químicos*

Se enfocan en varios procedimientos de injerto de monómeros insaturados y oligómeros en la superficie del NFU, los cuales podrían participar en el subsecuente entrecruzamiento con la matriz o al menos “enredarse” con las macromoléculas de la matriz. Varios grupos de estudio han seguido este tipo de procedimiento:

En [29] se producen partículas de NFU injertadas con anhídrido maleico (NFU-g-MA) mediante procesos inducidos por radicales libres en un mezclador interno a 160°C. Las propiedades mecánicas de la mezcla que contiene NFU-g-MA son superiores a la muestra de referencia con la misma cantidad de NFU.

En [30] se injerta MA y acrilamida mediante un procedimiento inducido por radicales libres e irradiación g en partículas de NFU de tamaños entre 400 y 700  $\mu\text{m}$ . La presencia de los grupos MA (en un orden del 1%p/p) se explota en reacciones con grupos funcionales aminos (-NH<sub>2</sub>). Ambos grupos reaccionan entre sí formando un enlace que mantiene unida a la estructura de la partícula con la matriz, mejorando así la compatibilidad y el desempeño mecánico.

En [21] se compatibiliza una matriz de HDPE con particulado de NFU a través de un mecanismo radicalario mediante la adición de peróxido dicumílico (DCP). Los ensayos mecánicos indican que existe una competencia entre el entrecruzamiento de la matriz y la formación de enlaces interfaciales entre ambos componentes. La adición de más de 1%p/p de DCP resulta en una mejora considerable de la adhesión interfacial y la elongación en la rotura.

La principal desventaja de las estrategias de compatibilización, ya sean mediante métodos físicos y químicos, es que generalmente están acompañadas de un aumento en los costos, lo cual menoscaba el objetivo de producir a bajo costo compuestos que contengan NFU.

### **1.2.3.2 Reciclaje Terciario: Pirolisis**

Dentro de los últimos años, el reciclaje químico ha demostrado ser una de las opciones más viables debido al gran potencial que se ha atribuido a los productos que se han logrado obtener. En particular a través del proceso de pirolisis se han generado productos con alto potencial comercial [14].

La pirolisis es un proceso de descomposición química y térmica que generalmente produce moléculas de menor tamaño. En ella se somete al polímero a altas temperaturas (entre 300 y 600°C) en atmósferas inertes, de manera de producir el craqueo de las grandes moléculas de polímero en moléculas más pequeñas. Un esquema del proceso de pirolisis se puede observar en la Figura 6a. La pirolisis se puede conducir a varios niveles de

temperatura, tiempos de reacción, presiones, y en la presencia o ausencia de gases o líquidos reactivos, o de catalizadores. La descomposición térmica de los polímeros produce que la parte orgánica volátil del neumático se descomponga en gases, destilados (líquidos) y char (residuo sólido carbonoso), en cantidades relativas altamente variables, dependiendo del polímero o mezcla de polímeros y de las condiciones de operación utilizadas [31]. Los procesos de pirólisis involucran rompimiento de enlaces y generalmente son endotérmicos, de manera que asegurar una fuente de calor al material reactante es esencial y generalmente determinante de la velocidad.

### *Ventajas de la pirolisis*

Las principales ventajas del reciclaje químico mediante pirolisis que lo hacen viable, son:

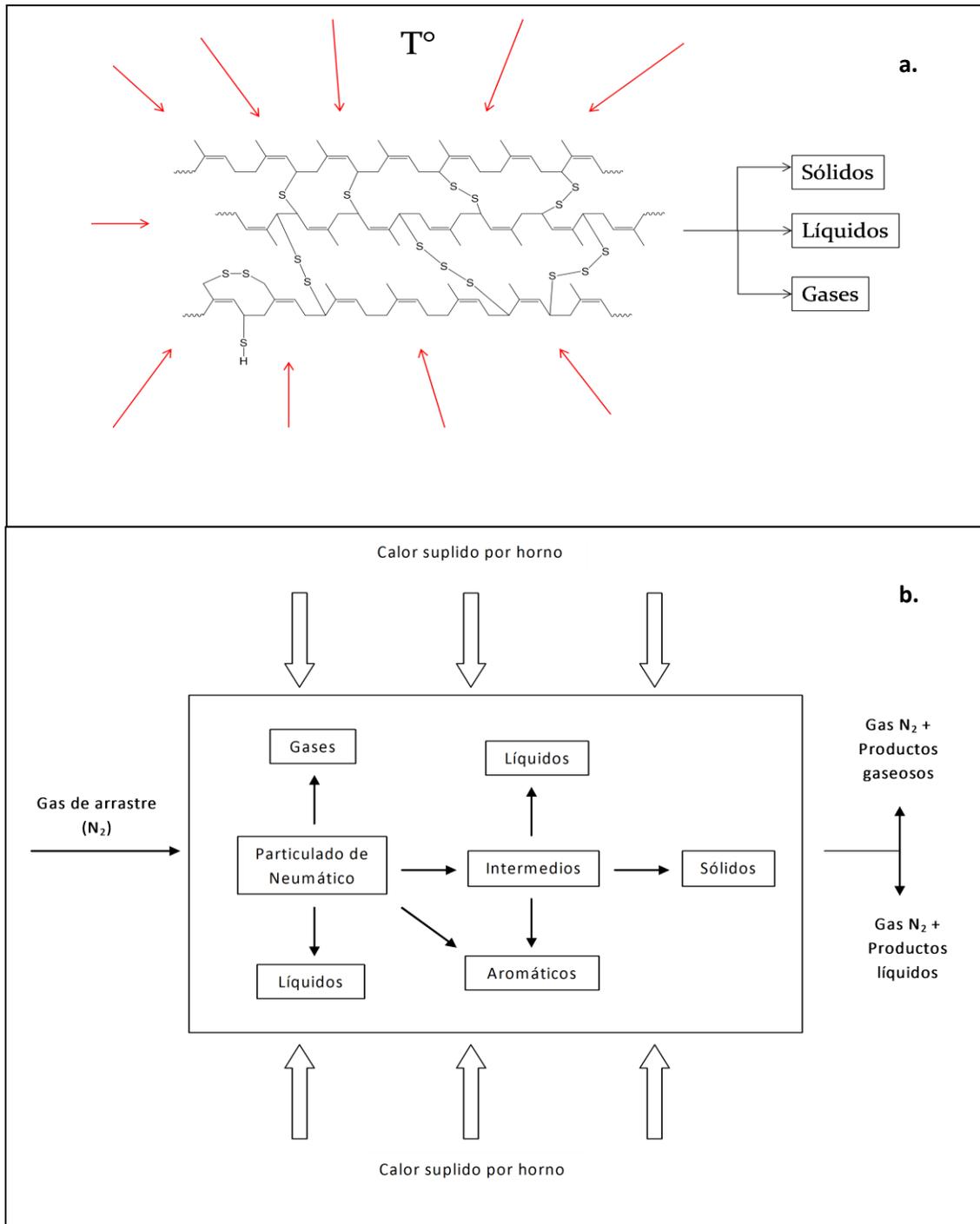
- Los productos obtenidos por este proceso son de fácil manipulación, almacenamiento y transporte.
- La posibilidad de tratar materiales poliméricos heterogéneos y contaminados con uso limitado de pre tratamientos (separación y clasificación).
- Es un proceso mucho más fácil de controlar que la combustión directa de los NFU. Teóricamente los NFU tienen excelente valor o poder calorífico, comparable a aquel del carbón (31,8 MJ/kg), debido a su contenido en más de un 80% de materia orgánica, pero la introducción de heteroátomos (metales, azufre y otros inorgánicos) lo reduce; y en la práctica son difíciles de quemar, debido a una velocidad de combustión casi incontrolable, produciendo una deficiencia local de oxígeno y productos de combustión incompleta.

### *Mecanismo de degradación térmica de neumáticos*

Lo común es la proposición de un esquema de pirolisis que supone que esta consiste de un conjunto de reacciones intermedias, en serie y paralelas a partir de las cuales se generan los productos. Debido a la enorme variedad de componentes presentes en un neumático, esta es una simplificación al proceso real, mediante la cual se separan los productos generados en "paquetes discretos" que se especifican en base a alguna propiedad, tal como puntos de ebullición, pesos moleculares, número de átomos de carbono. Lo más común es hacer lo anterior según número de átomos de carbono o pesos moleculares. Se consideran entonces 5 productos finales: gases, líquidos, aromáticos, sólidos y sus productos intermedios. El esquema propuesto consiste de 4 reacciones primarias en paralelo, cuyo reactante es el neumático original, y otras 3 reacciones secundarias (también en paralelo) cuyos reactantes son los intermedios. La ventaja de este tipo de modelos es que establece la formación

de productos secundarios a partir de productos primarios, los que a su vez son generados por el craqueo directo de las cadenas de caucho, considerando que, mientras permanezcan en la zona caliente de reacción, estos últimos pueden reaccionar aún más, ya sea entre sí (volviendo a polimerizar) o por ellos

**Figura 6. a. Esquema representativo del proceso de pirolisis de polímeros. b. Diagrama de flujo del proceso de pirolisis global.**



mismos (craqueándose aún más), en serie o en paralelo, generando compuestos más livianos o más pesados, dentro de un paquete discreto diferente. Se considera además que cada componente se descompone en distintas regiones de temperatura. En la Figura 6b se puede observar un diagrama de flujo del proceso de pirolisis tal como se propone aquí. Los hidrocarburos más pesados se generan tempranamente a bajas temperaturas mientras que la formación de hidrocarburos livianos se favorece a mayores temperaturas debido a un craqueo térmico más intenso. Los hidrocarburos livianos y pesados así como también los gases continúan descomponiéndose a mayores temperaturas.

Entre los materiales poliméricos, el mecanismo de degradación térmica más común involucra el rompimiento de enlaces en la cadena principal del polímero. El proceso es una reacción en múltiples etapas que involucra la cadena del polímero y radicales con todas las características generales de tales mecanismos de reacción: pasos de iniciación, propagación, ramificación y terminación [32].

Las reacciones de iniciación son de 2 tipos básicos y ambos resultan en la producción de radicales libres:

- a) Escisión aleatoria de cadena: involucra el rompimiento de un enlace de la cadena principal en una posición aparentemente aleatoria, en donde todos estos enlaces de cadena tienen fuerzas iguales. Generalmente resultan en la generación de monómeros y oligómeros de 10 o menos unidades de monómero ( $r$ ) así como también una variedad de otras especies.



- b) Escisión al final de la cadena o unzipping: Involucra el rompimiento de una pequeña unidad o grupo al final de la cadena. Esta puede ser una unidad monomérica u oligomérica pequeña ( $E$ ).



Se han reconocido varios tipos de reacciones de propagación: transferencia de H intermolecular e intramolecular y las reacciones de unzipping. Los mecanismos asociados a cada una de ellas se observan en la Figura 7.

Con respecto a las reacciones de ramificación, destaca el entrecruzamiento, proceso que involucra a la cadena principal del polímero. Generalmente ocurre luego de que se han roto enlaces de sustituyentes laterales de la cadena e involucra la creación de enlaces entre 2 cadenas de polímeros adyacentes. Este proceso es muy importante en la formación de char, ya que en él se genera

una estructura con un alto peso molecular que es menos fácilmente volatilizable.

Por último, con respecto a los mecanismos de terminación, se han identificado varios tipos:

- a)  $\dot{R}_m + \dot{R}_n \Rightarrow P_{m+n}$  (recombinación)
- b)  $\dot{R}_m + \dot{R}_n \Rightarrow P_m + P_n$  (desproporción)
- c) Anormalidades en la cadena: Las terminaciones de la reacción de polimerización pueden resultar en enlazamientos cabeza-cabeza (head-to-head linkages) i.e. las unidades monoméricas se unen de manera tal que algunos de los monómeros se orientan de manera opuesta al resto de la cadena.

Una de las reacciones de craqueo térmico de hidrocarburos más importantes corresponde a la  $\beta$ -escisión. Tal como se observa en la Figura 8, el átomo de C inmediatamente adyacente a una cierta posición de referencia en la cadena del polímero (un radical, átomo de C cargado positivamente o un doble enlace) se denomina posición  $\alpha$ , mientras que el átomo de C ubicado a 2 átomos siguientes a la misma posición de referencia se denomina posición  $\beta$ . Los radicales formados por el rompimiento de los enlaces C - C son extremadamente reactivos y tienen períodos de vida muy cortos; cuando un radical experimenta una  $\beta$ -escisión, el rompimiento de enlace se da entre los átomos de C en las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$ , lo cual produce una olefina y un radical primario [33].

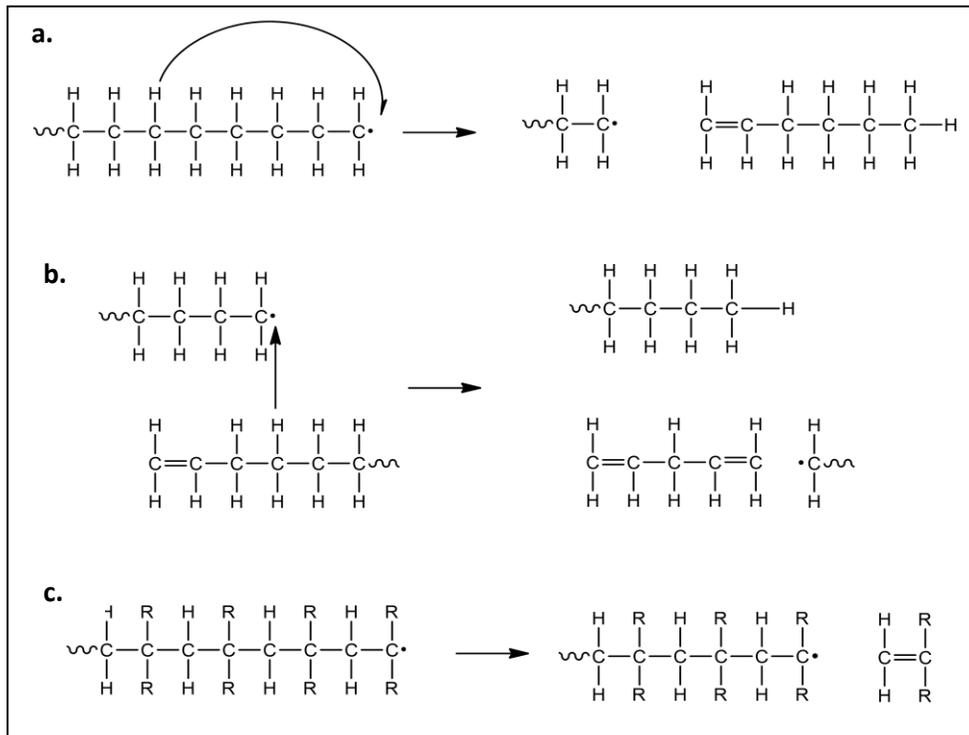
Se ha estudiado el mecanismo de degradación térmica del caucho natural y los productos generados en ella mediante técnicas de pirolisis-cromatografía de gases (Py-GC) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). En [33] se encontró que durante la pirolisis de caucho natural puro, la  $\beta$ -escisión es favorecida debido a la baja energía de disociación de enlace del enlace C - C en posición  $\beta$  con respecto al doble enlace de la cadena principal del polímero, lo cual genera 2 radicales alílicos, que son mucho más estables. A temperaturas menores a 431 °C los mayores productos de pirolisis son compuestos oligoméricos provenientes del NR, destacando con mayor rendimiento el isopreno, el trímero del isopreno, pero por sobre todo el dipenteno o D-limoneno, dímero del isopreno, el cual presenta un rendimiento de 53,6%p/p a 330 °C y 11,9%p/p a 430 °C. A distintas temperaturas los mayores productos de pirolisis son muy similares pero sus rendimientos relativos son diferentes. La alta formación de oligómeros permite concluir que la degradación térmica es mediante un mecanismo de depropagación o depolimerización de la cadena de caucho, a partir de radicales que se forman mediante una  $\beta$ -escisión con respecto a los dobles enlaces de la cadena

principal. En la Figura 8 se muestra un esquema del mecanismo de iniciación y de propagación de la degradación térmica del NR.

En [2] se establece que el craqueo térmico del BR ocurre mediante  $\beta$ -escisión con respecto a los dobles enlaces, por las mismas razones que ocurre en el NR. Esto se confirma considerando que dentro de los mayores productos de la descomposición térmica del BR son el monómero butadieno y el dímero 4-vinilciclohexeno.

Se ha determinado en algunos estudios previos que la degradación térmica del SBR se ve favorecida en la posición (a) de la Figura 9 y en mucho menor grado en la posición (c), mientras que no se pudieron encontrar productos resultantes de la disociación en la posición (b). Debido al contenido de estireno, los principales productos de descomposición del SBR son compuestos de carácter aromático (etilbenceno, estireno y cumeno, por ejemplo) [2].

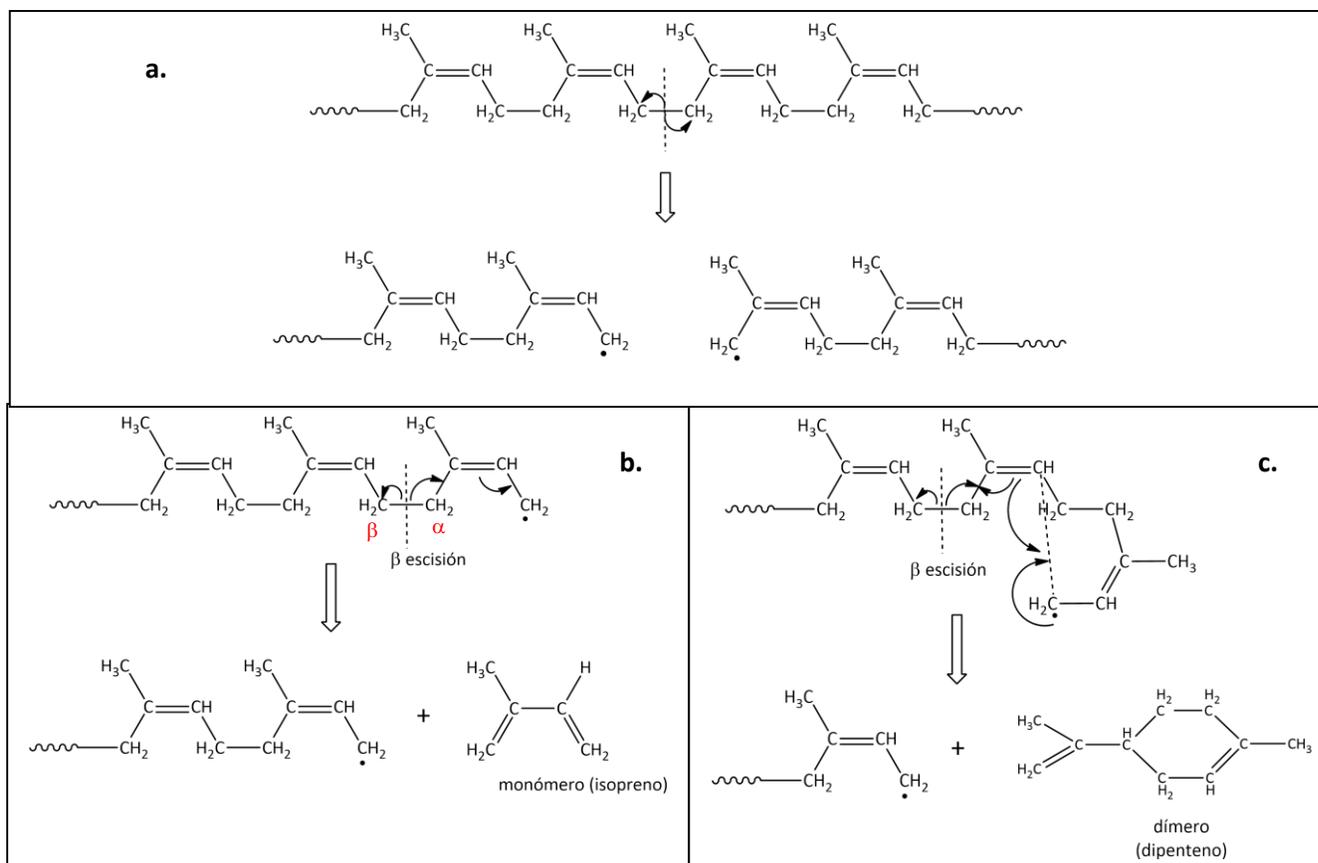
**Figura 7. Mecanismos de reacciones de propagación de la descomposición térmica de polímeros. a. transferencia de H intramolecular. b. transferencia de H intermolecular. c. unzipping [32].**



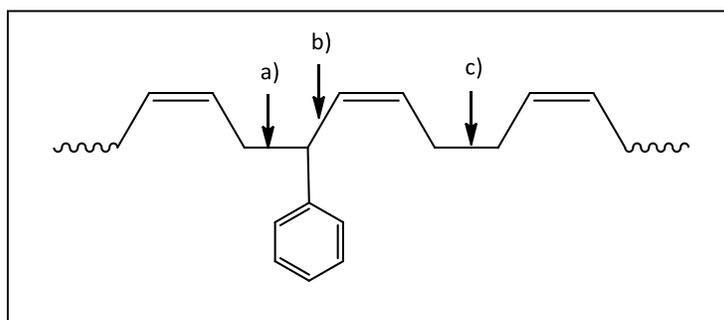
El rompimiento de la molécula de neumático inicialmente ocurre en los enlaces S - S, y luego se expande a lo largo de las cadenas libres de caucho. Lo anterior se debe a las energías de disociación de enlace de los enlaces S - S,

C – S y C – C, los cuales son 429, 699 y 607 kJ/mol, respectivamente [2]. Es así que el azufre libre se produce fácilmente mediante el craqueo de las moléculas. Una vez liberadas las moléculas individuales de caucho, estas comenzarán a degradarse de manera independiente una de la otra.

**Figura 8. Esquema del mecanismo de degradación térmica del NR. a. Mecanismo de iniciación. b. Mecanismo de propagación para formación de monómero. c. Mecanismo de propagación para formación de dímero [33].**



**Figura 9. Posiciones de craqueo en la cadena de SBR [2].**



## **2. OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

- Estudiar y evaluar técnicamente 2 procesos de reciclaje que permitan dar un valor comercial al desecho de caucho proveniente de neumáticos fuera de uso.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

#### Pirolisis

- Determinar el rendimiento másico y caracterizar la composición de los productos gaseosos y sólidos obtenidos por pirolisis de NFU particulado.
- Estudiar el efecto de los parámetros de operación de las reacciones de pirolisis térmica y catalítica sobre los rendimientos másicos de las fases gaseosa, líquida y sólida, y sobre la composición de estas mismas.

#### Reciclaje Secundario

- Sintetizar compósitos de MDPE con micropartículas de NFU mediante mezcla en fundido en un mezclador interno a escala de laboratorio (BRABENDER).
- Caracterizar las propiedades mecánicas, químicas y físicas de los materiales generados.
- Estudiar el efecto de los parámetros de operación del proceso de mezcla en fundido sobre las propiedades mecánicas y químicas de los materiales obtenidos. Se estudiará también el efecto de la incorporación de un agente compatibilizante sobre estas mismas propiedades.

## 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

### 3.1 Materiales

Se dispone de 2 muestras de particulado de NFU suplidas por Polambiente S.A., cuyo origen es la industria minera. Ambas muestras tienen distinto tamaño de partícula; se denominará "Tamaño 1" y "Tamaño 2" a las muestras de mayor y menor tamaño de partícula, respectivamente. Las muestras no contienen alambres de acero, pero sí los materiales textiles, que no son retirados en ninguna experiencia. La distribución de tamaños de cada muestra se determina mediante difracción láser con un equipo Mastersizer 2000 marca Malvern Instruments. La composición de los particulados se caracteriza mediante análisis próximos en mufla a través de los estándares ASTM D3172, ASTM D3174 y ASTM D3175.

Como catalizador se utiliza Mordenita en su forma ácida, HMOR, obtenida luego de un proceso de intercambio iónico en HCl. En la Tabla 3 se observan algunas de sus características.

**Tabla 3. Caracterización del catalizador HMOR.**

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Número de sitios ácidos, meq/g	2,2
Razón Si/Al	4,7
Fuerza ácida, mV	426
Diámetro 90 del particulado, $\mu\text{m}$	51,5

El polietileno de densidad media (MDPE) en forma de pellets es suplido por Petroquímica Dow S.A y corresponde al tipo DOW™ MDPE NG 6895. En la Tabla 4 se observan las principales características de este material [20].

Como agente compatibilizante entre el MDPE y las partículas de NFU se utiliza MA-g-PE. Es manufacturado por Sigma-Aldrich y se utiliza tal como es recibido.

### 3.2 Procedimientos

#### 3.2.1 Pirolisis

Las reacciones de pirolisis se llevan a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en un reactor de lecho fijo, en forma de U, utilizando 2 materiales: vidrio pyrex para reacciones a temperaturas menores a 500°C; y cuarzo para reacciones de temperaturas mayores a 500°C. Un esquema del montaje experimental y sus componentes se puede observar en la Figura 10. La operación del reactor es

de tipo semi-batch. Se consideran distintos valores de ensayo para los parámetros de operación del proceso, los cuales se pueden observar en la Tabla 5.

**Tabla 4. Propiedades del MDPE DOW NG 6895.**

<b>Propiedades</b>	<b>Unidades</b>	<b>MDPE NG 6895</b>
Índice de Fluidez (190°C 5,0 kg)	g/10 min	0,38
Índice de Fluidez (190°C 21,6 kg)	g/10 min	10,5
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0,939
Propiedades de la Placa		
Tensión en el punto de fluencia	MPa	19
Tensión en el punto de ruptura	MPa	30
Elongación en el punto de ruptura	%	> 800

**Tabla 5. Parámetros de operación del proceso de pirólisis y los respectivos valores ensayados.**

<b>Parámetro de Operación</b>	<b>Valores de Ensayo</b>
Temperatura, °C	350; 400; 450; 480; 600; 700
Tamaño de Partículas de NFU	Tamaño 1 Tamaño 2
Razón masa catalizador/masa NFU	0,1; 0,2; 0,5; 0,75
Estrategia de reacción catalítica	In situ; En fase gaseosa <sup>1</sup>
Flujo de N <sub>2</sub> , ml/min	25; 45

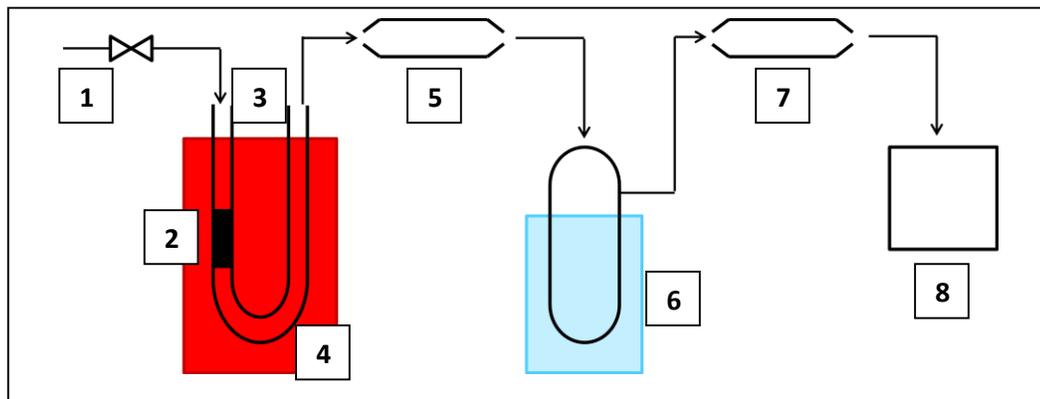
El reactor es purgado antes de los experimentos mediante un flujo de nitrógeno de 45 ml/min durante 10 minutos para remover el aire en el interior. En una reacción típica, se cargan en el reactor 0,5 g de particulado de NFU, se programa el horno eléctrico tubular a la temperatura final de la reacción y sólo cuando esta se ha alcanzado el reactor se sumerge dentro del horno (solo se realizan pirólisis tipo flash). La reacción se mantiene por lo menos durante 40 minutos para asegurar la degradación completa. El nitrógeno arrastra los volátiles generados a través de la U del reactor, fuera de la zona a alta temperatura y hacia las trampas colectoras, de manera que los productos obtenidos se separan en 4 grupos: una expansión a temperatura ambiente

<sup>1</sup> Reacción catalítica in situ se refiere a que el catalizador se mezcla directamente con el polímero en el lecho y se espera su efecto directo sobre la descomposición de este. La reacción catalítica en fase gaseosa implica que el catalizador se coloca en un segundo lecho posterior al del polímero y su función es el reformado de los productos volátiles generados que entren en contacto con él.

condensa y retiene los compuestos más pesados, denominados "ceras"; los productos "líquidos" son condensados en un baño de hielo con sal; y los

**Figura 10. Esquema del montaje experimental para reacciones de pirolisis térmica y catalítica.**

1. Flujo de nitrógeno gaseoso; 2. NFU o NFU y catalizador; 3. Reactor tubular U de lecho fijo; 4. Horno eléctrico tubular vertical; 5. Expansión para captura de ceras; 6. Trampa de líquidos sumergida en baño de hielo y sal; 7. Trampa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para captura de gas H<sub>2</sub>S; 8. Bolsa Tedlar para captura de gases.



productos no condensables, "gases", primero pasan a través de una trampa de óxido férrico para captar el H<sub>2</sub>S generado, y luego son colectados en una bolsa plástica Tedlar. Los productos "sólidos" corresponden al residuo que queda en el reactor una vez acabada la reacción. Los rendimientos de sólidos, líquidos y ceras se determinan directamente mediante diferencia de masas de las piezas colectoras al inicio y fin de la reacción, mientras que el de los gases se calcula por balance de masas. Todos ellos se expresan con respecto a la masa inicial de particulado cargado. Los experimentos de pirolisis se repiten por lo menos 2 veces para asegurar reproducibilidad de los resultados.

En el caso de las reacciones catalizadas in situ, se cargan 0,5 g de particulado de NFU junto con una masa determinada de catalizador, los cuales han sido previamente mezclados en sólido hasta obtener una mezcla homogénea. Para las reacciones catalizadas en fase gaseosa se dispone un segundo lecho exclusivamente de catalizador en la segunda rama del reactor en forma de U, cuya altura depende de la masa agregada. Todas las reacciones catalizadas se realizan a 480°C.

### **Análisis de productos gaseosos**

Los gases se colectan completamente en la bolsa Tedlar para luego ser analizados en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (FID) modelo Clarus 500 marca Perkin Elmer.

## **Análisis TGA y DTG**

Las mediciones termogravimétricas se llevan a cabo con una termobalanza marca Netzsch modelo TG 209 F1 Libra. Se aplican velocidades de calentamiento de 10 y 140 °C/min sobre aproximadamente 14 mg de muestras del material particulado Tamaño 1. Se utiliza nitrógeno como gas de purga a un flujo de 20 ml/min y otro flujo de nitrógeno como gas protector del crisol, a 5 ml/min. Todas las muestras son calentadas desde temperatura ambiente hasta 600 °C. El aparato mide y registra continuamente la masa de la muestra y la velocidad de pérdida de masa como función de la temperatura. El tiempo total de análisis varía según la velocidad de calentamiento, pero se encuentra en el rango de 30 a 90 min. Las curvas resultantes son analizadas a través del programa incorporado en el equipo, Proteus Analysis.

### **3.2.2 Preparación de mezclas de polietileno y particulado de NFU**

Se preparan las mezclas de MDPE con partículas de NFU mediante un proceso de mezclado en fundido, en un equipo de mezcla interna marca Brabender modelo Plasti-Corder Lab-Station Series 30/50 EHT, el cual posee una cámara de mezclado de 30 cm<sup>3</sup> de capacidad y la posibilidad de procesar una masa de hasta 40 g.

Se precalienta el equipo hasta la temperatura de operación. Primero se funde el MDPE introduciendo la mitad de la masa considerada para la mezcla. Una vez que se ha fundido por completo, lo cual se corrobora con la estabilización del torque medido e indicado en el plastograma (aproximadamente 3 minutos), se procede a introducir la totalidad de la masa de particulado de NFU. Se deja mezclar por unos 4 minutos y finalmente se agrega el resto de MDPE. El mezclado se prolonga hasta completar los 15 minutos. La velocidad de giro de los tornillos se mantiene a 75 rpm. Inicialmente se fija la temperatura de procesamiento pero esta aumenta durante el mezclado. En cada batch se produce una muestra de 40 gramos de mezcla, para cada una de las cuales se consideran distintos valores para los parámetros de operación del proceso, los cuales se puede observar en la Tabla 6.

### **Compatibilización con MA-g-PE**

La adición de compatibilizante a la mezcla se hace mediante masterbatch, el cual se prepara de manera previa en el mismo equipo de mezcla en fundido bajo condiciones de temperatura igual a la utilizada para generar la mezcla NFU/MDPE, velocidad de los tornillos de 75 rpm y tiempo de mezcla de 10 minutos. El masterbatch consiste de 50%p/p de NFU particulado y 50%p/p de MA-g-PE como compatibilizante. Esta mezcla se pica y luego se agrega de la manera en que se expuso anteriormente en una cantidad que permita cumplir con el contenido de NFU en la mezcla con MDPE.

## Compatibilización con plasma de aire

Los pellets de MDPE o una mezcla ya hecha se someten a plasma de aire, para lo cual se utiliza un equipo de plasma Plasma Cleaner PDC-32G marca Harrick Plasma. Se introduce el material en la cámara y con una bomba se genera vacío en su interior. El equipo de plasma se enciende y se hace operar a nivel alto durante 2 minutos mientras se abre una válvula para permitir la entrada constante de aire a la cámara.

## Preparación de probetas y ensayos mecánicos

Todas las muestras se pican y se preparan las placas de los compósitos con un grosor de 1 mm, mediante moldeo por prensado en caliente, en una prensa hidráulica eléctricamente calentada marca HP, a una presión de 50 bar y temperatura de 160°C o 180°C durante 5 minutos. Luego de este paso, las placas son enfriadas bajo presión en la misma prensa, a través de agua refrigerada circulada a través de las superficies prensadoras.

Se caracterizan las propiedades mecánicas de las mezclas preparadas mediante ensayos de tracción unidimensional, utilizando para esto un equipo dinamómetro HP modelo D500. La forma y dimensiones de los especímenes de ensayo (probeta) y las condiciones del ensayo de tracción son los establecidos en el estándar ASTM D6693. La forma y dimensiones de las probetas se muestran en la Figura 11. Se utiliza una velocidad de 50 mm/min, temperatura ambiente y humedad promedio de 35%. Se determinan el esfuerzo en el punto de fluencia y elongación en el punto de rotura. Para verificar la reproducibilidad de los resultados se hacen mediciones sobre 4 probetas obtenidas a partir de la misma placa y se registra el valor promedio.

**Tabla 6. Parámetros de operación del proceso de mezcla en fundido y valores ensayados.**

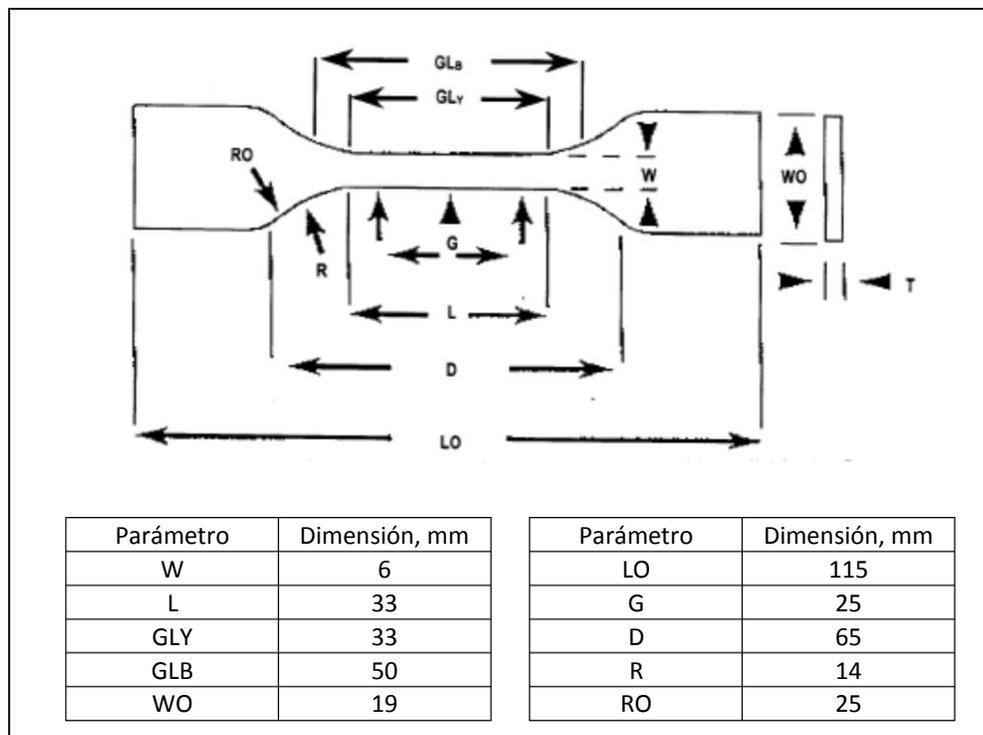
Parámetro de operación	Valores de ensayo
T° de procesamiento, °C	140; 170
Contenido de NFU, %p/p	12; 20; 40
Compatibilizante	MA-g-PE
Tamaño de partícula de NFU	Tamaño 1* Mesh 60** Mesh 140***
T° de prensado, °C	160; 180
Compatibilización con plasma de aire	Plasma sobre pellets de MDPE Plasma sobre mezclas

\* Particulado de NFU tal como se recibe desde Polambiente.

\*\* Parte del particulado de NFU Tamaño 1 que pasa a través de un tamiz de apertura de tamaño 250 µm.

\*\*\* Parte del particulado de NFU Tamaño 1 que pasa a través de un tamiz de apertura de tamaño 104 µm.

**Figura 11. Probeta para ensayos de tracción de compósitos y sus dimensiones.**



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 Pirolisis

#### 4.1.1 Composición del particulado de NFU

En la Tabla 7 se muestra la composición másica del particulado de NFU determinado mediante análisis próximo junto con composiciones determinadas por otros autores para neumáticos de camiones (sin especificar origen).

**Tabla 7. Análisis próximo del particulado de NFU.**

<b>Componente</b>	<b>Composición másica, %p/p</b>	<b>Composición másica, %p/p [9]</b>	<b>Composición másica, %p/p [35]</b>
Volátiles	62,7	62,7	66,1
Humedad	0,7	0,82	1,4
Cenizas	6,4	4,17	5,0
Aditivos químicos	5,4	-	-
Negro de Humo	24,8	32,31	27,5

Los valores determinados son similares a los publicados previamente; las diferencias se pueden asociar a que el contenido de cada componente es altamente dependiente de la formulación del neumático dada por el fabricante.

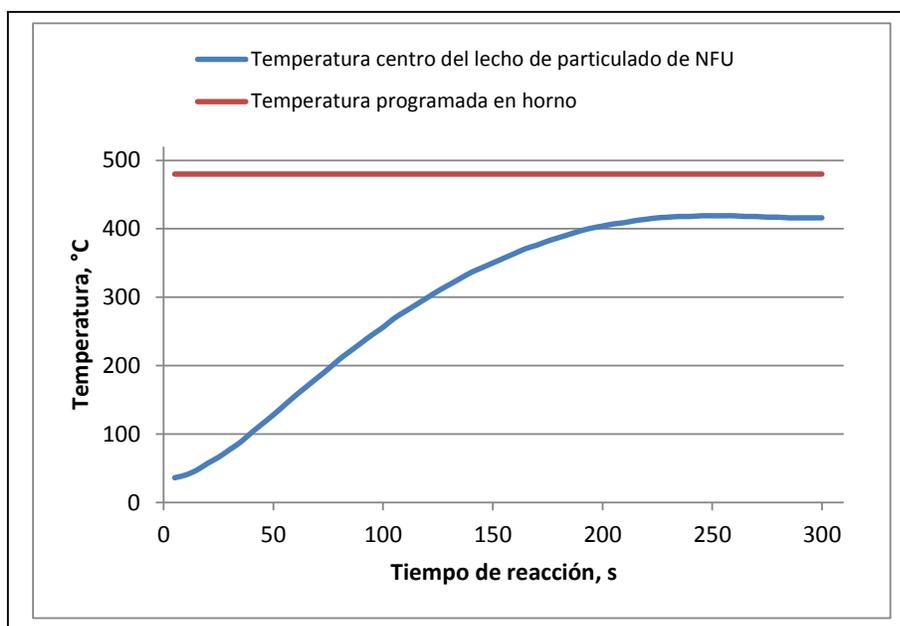
El contenido de volátiles corresponde a los compuestos orgánicos que se degradarán durante la pirolisis, generando productos líquidos y gaseosos, y están mayormente asociados al caucho natural y cauchos sintéticos. Este valor indica la cantidad máxima de productos gaseosos y líquidos que se pueden obtener a partir de pirolisis, y por lo tanto que tan adecuado es este material en una conversión de este tipo.

Las cenizas están asociadas al material inorgánico que se agrega a la formulación como aditivos, lo que incluye zinc, sílice, arcillas y otros rellenos. En conjunto con el negro de humo, estos componentes no son degradables en atmósfera inerte, por lo que corresponden a la cantidad mínima de residuos sólidos que permanecerán en el lecho una vez acabada la reacción. El residuo sólido que se obtiene es un particulado que tiene las mismas dimensiones y forma que el particulado original, pero que es fácilmente desintegrable en un polvo negro; esto es independiente del tamaño de partícula de la muestra pirolizada y se obtiene el mismo resultado cuando se piroliza en el reactor en forma de U.

### 4.1.2 Cinética de la temperatura en el lecho de pirolisis

Con el objetivo de determinar las temperaturas a las que se lleva a cabo la pirolisis, se estudia la evolución temporal de esta variable en el centro del lecho desde que se sumerge el reactor en el horno. Los resultados se muestran en la Figura 12.

**Figura 12. Curva temperatura en el centro del lecho de particulado de NFU en el reactor de pirolisis versus tiempo de reacción.\***



\*Se considera un lecho típico de 0,5 mg conformado por el particulado de tamaño 1, con el horno precalentado a 480 °C y un flujo de nitrógeno de 45 ml/min.

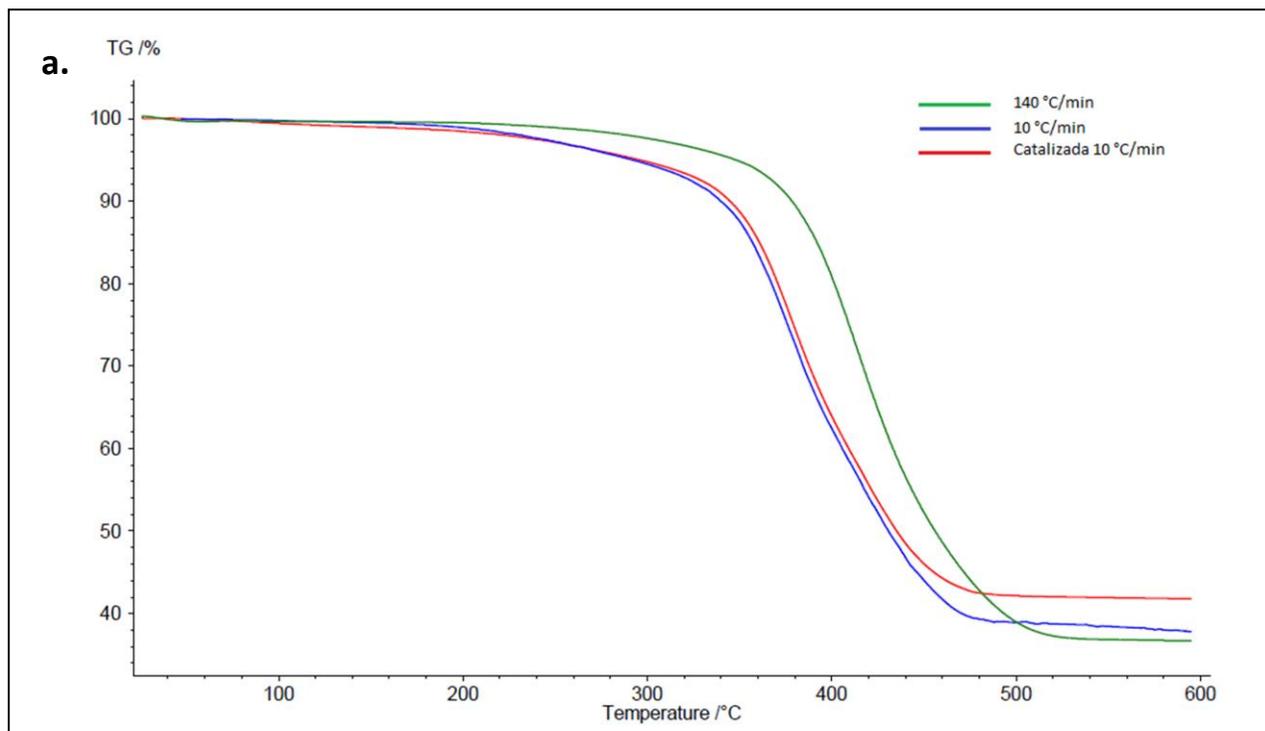
Se observa que la temperatura aumenta sólo hasta 416 °C, en donde alcanza el estado estacionario, por lo que la diferencia de temperatura con respecto al horno, provocada por la pared del reactor y el lecho, es de 64 °C. A partir de la Figura 12 se determina una velocidad de calentamiento de 2,4 °C/s (144 °C/min), y que la estabilización de la temperatura se logra en un tiempo de aproximadamente 166,3 s (2,8 min). Esto permite establecer que las partículas de NFU nunca experimentarán las reacciones de degradación térmica a la temperatura a la cual se ha programado el horno, si no que a una menor.

### 4.1.3 Estudio de degradación térmica y catalítica del particulado de NFU mediante TGA y DTG

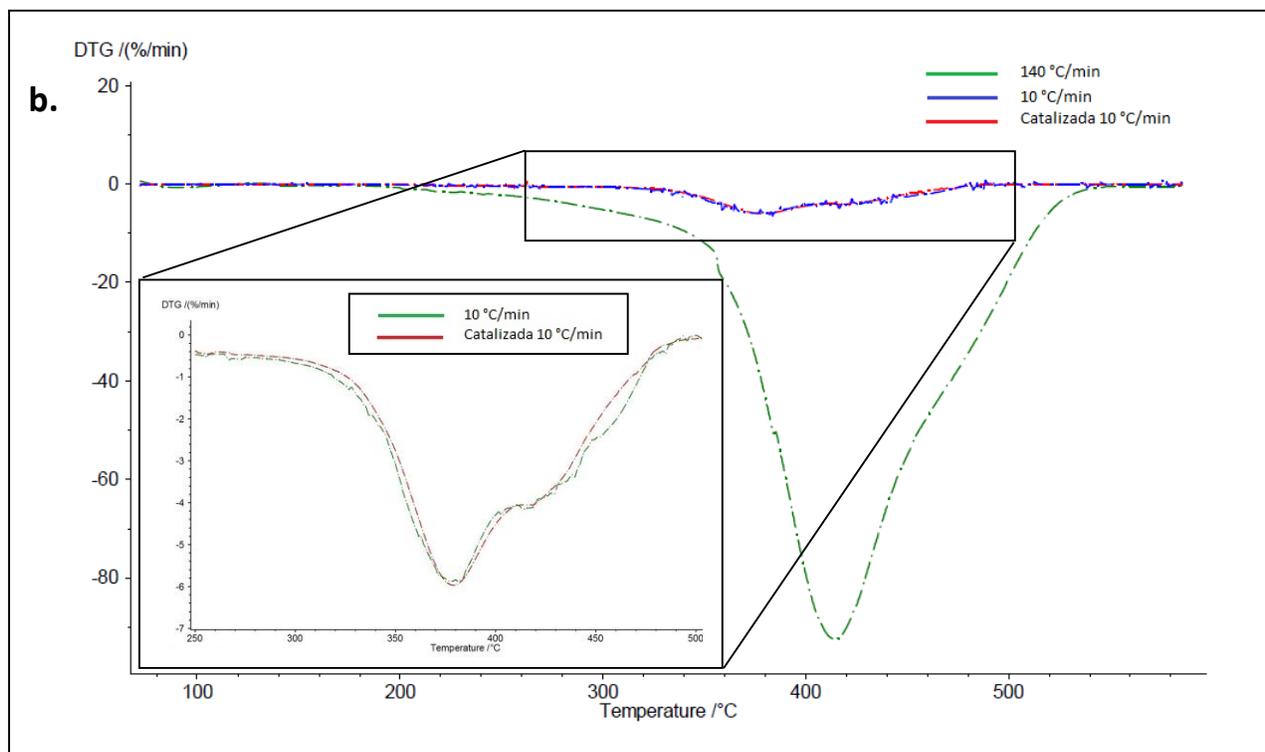
En las Figuras 13 y 14 se muestran, respectivamente, las curvas TGA y DTG de la degradación térmica del particulado de NFU en atmósfera inerte para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y para una velocidad de

calentamiento de 140 °C/min. Adicionalmente, se incorporan las respectivas curvas de degradación catalítica en atmósfera inerte. Las curvas DTG muestran un peak predominante y un segundo peak de menor altura que aparece a mayor temperatura. Esto indica que la degradación térmica del particulado de NFU ocurre en 2 pasos, ya que cada uno de los principales constituyentes del material se descompone a diferentes velocidades y temperaturas. Se ha reportado en varios trabajos [35,36,37] que el primer peak se asocia a la degradación de NR y el segundo peak a la degradación de SBR. Con esto se obtiene que el NR presenta una velocidad de degradación máxima a 378,5°C y el SBR a 421,2°C, valores que son consistentes con la bibliografía disponible. El peak asociado a la degradación de NR es más pronunciado y menos redondeado que el peak asociado a la degradación de SBR, además de tener una mayor altura, lo que indica que el neumático utilizado tiene un alto contenido de NR [37]. En la Figura 13b se observa además que la presencia de catalizador no tiene efecto alguno sobre las temperaturas inicial, final o máximas de degradación, ni tampoco sobre su velocidad. Este asunto será discutido más adelante. En la Tabla 8 se muestran las principales características del análisis termogravimétrico.

**Figura 13. Curvas TGA de degradación térmica y catalítica del particulado de NFU.**



**Figura 14. Curvas DTG de degradación térmica y catalítica del particulado de NFU.**



**Tabla 8. Principales parámetros de la degradación térmica de NFU a distintas velocidades de calentamiento.**

Velocidad de calentamiento, °C/min	Temperatura inicio, °C	Temperatura peak 1, °C	Temperatura peak 2, °C	Temperatura final, °C	Pérdida de masa, %p/p
10	334,0	378,5	421,2	440,8	57,3
140	371,5	414,1	-	468,2	61,3

Velocidad de calentamiento, °C/min	Tiempo inicio de reacción, min	Tiempo final de reacción, min	Tiempo de reacción, min
10	30,4	41,1	10,7
140	2,4	3,1	0,7

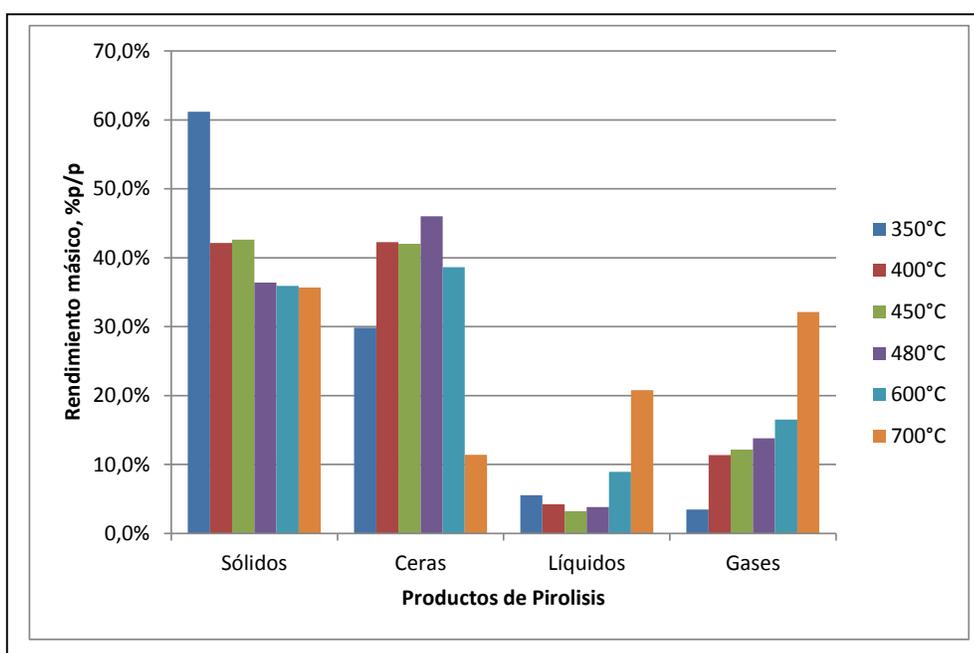
Un comportamiento notorio es que el aumento de la velocidad de calentamiento produce que los peaks se unan progresivamente, superponiéndose entre sí para que a la velocidad de calentamiento más alta el peak más pequeño desaparezca en el peak predominante, observándose sólo

uno. Esto indica que a altas velocidades de calentamiento la degradación de los 2 cauchos se produce de manera prácticamente simultánea.

#### 4.1.4 Efecto de la temperatura sobre rendimientos de productos de pirolisis

El efecto de la temperatura final de reacción sobre la distribución de los productos de pirolisis se puede observar en la Figura 14. Los mismos valores se reproducen en la Tabla 9.

**Figura 15. Rendimientos máxicos de productos de pirolisis, en función de la temperatura final de reacción.**



**Tabla 9. Rendimientos máxicos de productos de pirolisis, en función de la temperatura final de reacción.**

Productos de reacción, %p/p	Temperatura, °C					
	350	400	450	480	600	700
Sólidos	61,2	42,2	42,6	36,4	35,9	35,7
Ceras	29,8	42,3	42,0	46,0	38,6	11,4
Líquidos	5,5	4,2	3,2	3,8	8,9	20,8
Gases	3,5	11,4	12,2	13,8	16,5	32,1

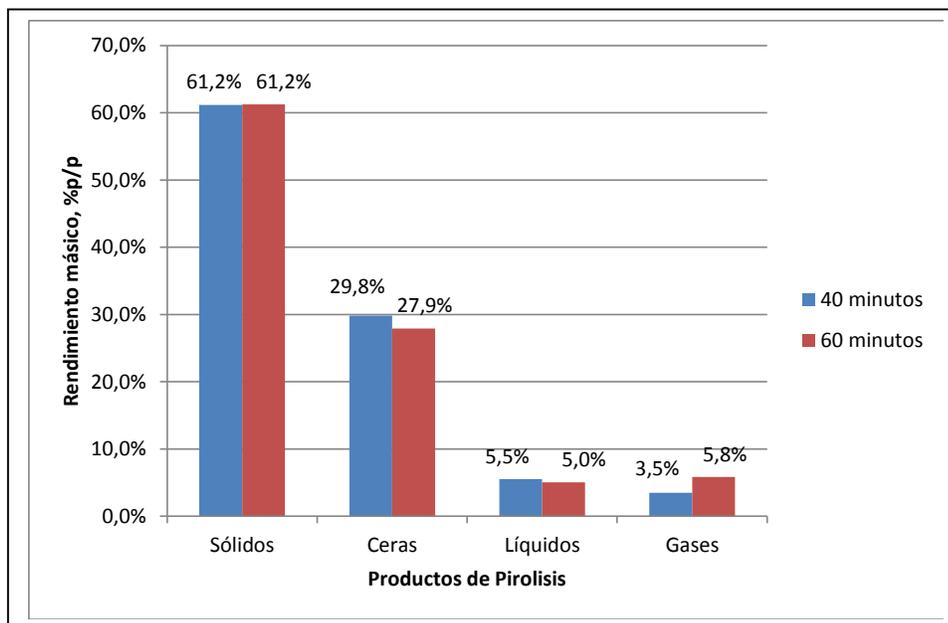
Dado el contenido de negro de humo y cenizas del NFU (31,2%p/p), se observa que entre 350 y 450°C la pirolisis es incompleta, lo que se debe a que estas temperaturas tan bajas no aseguran degradación total de los cauchos presentes; esto es consistente con las temperaturas de degradación determinadas anteriormente mediante curvas DTG y con la diferencia de temperatura que presenta el lecho con respecto al horno.

Para la reacción a 350°C el sólido al final de la reacción tiene la apariencia de un sólido pegajoso. No se puede afirmar que en este rango de temperaturas haya degradación nula ya que, de ser así, el rendimiento de sólidos no debería ser menor al 93,9%p/p. De manera de asegurar que las bajas conversiones no están relacionadas con velocidades de reacción muy lentas sino que con las bajas energías aportadas por estas temperaturas, se llevan a cabo reacciones a 350°C durante 60 minutos; los resultados se observan en la Figura 16. Se obtiene que un mayor tiempo de reacción no genera un cambio significativo sobre los rendimientos y en particular sobre el de sólidos, de manera que no se produce mayor degradación del material.

Un aumento de temperatura hasta alcanzar los 400°C favorece una mayor degradación, pero aun así es incompleta. Un mayor aumento hasta 480°C produce que el rendimiento de sólidos disminuya hasta aproximadamente 36%p/p, valor que se mantiene constante hasta los 700°C; este último valor es algo mayor al obtenido mediante el análisis próximo, lo que se asocia directamente a la formación de coque, típica en este tipo de reacciones [9,10]. Lo anterior indica que sólo por sobre 480°C la degradación del NFU es completa.

Tanto ceras como líquidos son de color amarillo oscuro y presentan olores fuertes y desagradables. A temperaturas menores a 600°C las ceras corresponden al producto de pirolisis más abundante y para el rango de temperaturas de entre 400 a 600°C su producción no se ve afectada por esta variable; sólo un aumento de temperatura hasta 700°C permite una disminución considerable, del orden de un 27%p/p, en la cantidad de ceras generadas. Se observa un comportamiento distinto a 350°C, para el cual la producción de ceras es más baja de lo normal y no sigue alguna tendencia, aunque aún sigue siendo el producto más abundante. Esto se debe a que a esta temperatura la degradación de los cauchos, principal fuente de generación de compuestos pesados como aromáticos y poliaromáticos durante la pirolisis [2,9,33], es incompleta.

**Figura 16. Efecto del tiempo de reacción sobre rendimientos de pirolisis a 350°C.**



A temperaturas menores a 600°C la producción de líquidos es la menor de entre todos los productos y su rendimiento se mantiene constante, sin efecto de la temperatura, para el rango completo de 350 a 480°C. Un aumento de temperatura hasta 600°C produce un leve aumento en su rendimiento, y al alcanzarse los 700°C la variación es considerable, con un aumento del orden del 12%p/p. En este punto se alcanza el máximo rendimiento de producción ensayado. Un comportamiento similar presenta la producción de gases, que tampoco presenta efecto considerable de la temperatura sobre su rendimiento en el rango de 400 a 480°C, con un valor más bajo a 350°C, tal como sucede con las ceras. A 600°C el rendimiento aumenta muy levemente y a 700°C la variación es considerable, con un aumento de 16%p/p. En este punto también se alcanza el máximo rendimiento de producción ensayado.

El bajo efecto de la temperatura sobre el rendimiento de los productos se explica por la alta velocidad de calentamiento del lecho. En efecto, se determinan los tiempos de inicio y fin de la degradación de volátiles: a 480°C esta comienza a los 2,1 min (125,4 s) desde que se sumerge el reactor en el horno y los vapores generados dejan de expulsarse a los 5,39 min (323,4 s). A 600°C la pirolisis es aún más rápida; comienza a los 0,57 min (34,2 s) y termina a los 1,47 min (88,2 s). Como se observa a partir de la Figura 12, a los 125,4 s la temperatura del lecho aún no se ha estabilizado en su valor final, de manera que una alta cantidad de materia se ha volatilizado al inicio del proceso, a una temperatura menor a la programada en el horno. Esto es peor en el caso de la reacción a 600°C, para la cual, a los 34,2 s, es muy probable que el lecho esté muy por lejos de la temperatura final; 50 segundos después

la reacción termina y es posible que el lecho aún no haya alcanzado el valor programado.

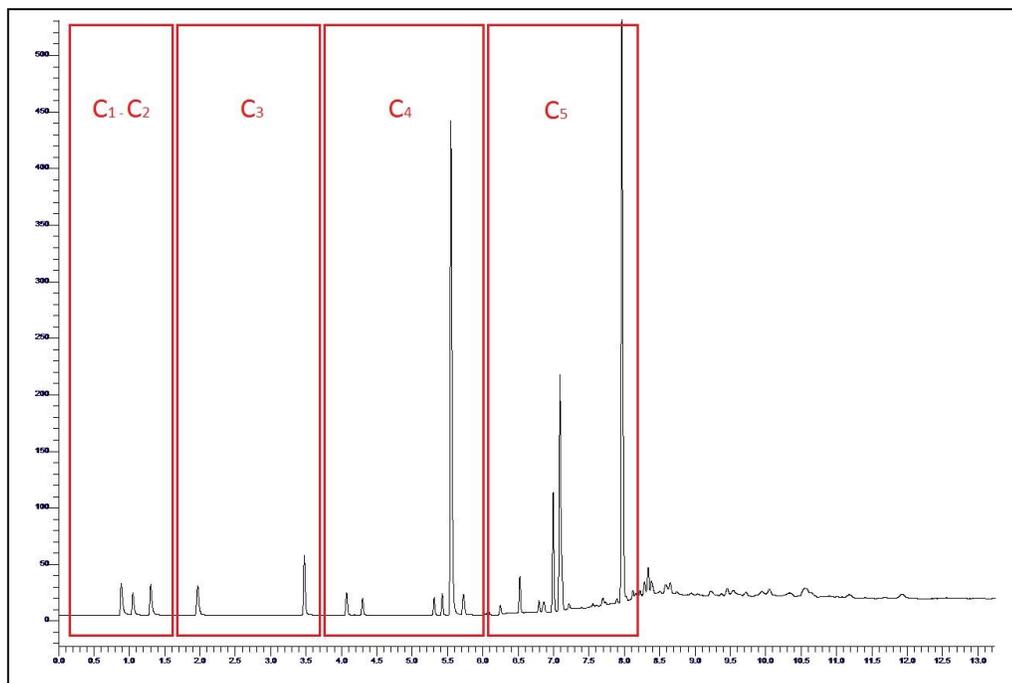
#### **4.1.5 Efecto de la temperatura sobre la composición de productos gaseosos**

La composición de los productos gaseosos se ha determinado mediante cromatografía de gases. Para facilitar la presentación de los resultados, los peaks obtenidos en los cromatogramas se han agrupado de acuerdo a su número de átomos de carbono, en base a los tiempos de retención en la columna del cromatógrafo, lo cual se esquematiza en la Figura 17, en donde además se muestra un cromatograma representativo para una temperatura de pirolisis de 480°C. Los cromatogramas obtenidos a otras temperaturas se pueden observar en el Anexo A. En la Tabla 10 se muestran además los compuestos en el producto gaseoso identificados a partir de espectrometría de masas.

En la Tabla 11 se presenta el efecto de la temperatura sobre la composición del producto gaseoso. En esta tabla se presentan 2 índices: el % de selectividad en la fase gas, que corresponde a la fracción másica que representa el grupo de compuestos con respecto a la masa total de producto gaseoso obtenido, y el % del compuesto principal, que corresponde a la fracción másica del compuesto más abundante en cada grupo, con respecto a la masa total de cada grupo. Los valores mostrados están calculados a partir de los porcentajes de área bajo los peaks en el cromatograma.

Se ha reportado que la descomposición térmica de cada uno de los cauchos presentes en la formulación de los neumáticos es independiente una de la otra, de manera que el cromatograma de los productos gaseosos de la pirolisis del NFU resulta ser una composición de los cromatogramas de los productos gaseosos de la pirolisis por separado de los cauchos puros [37]. En base a lo anterior, la identificación de los peaks predominantes en los grupos de compuestos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> se hace a partir de los cromatogramas de los productos gaseosos de la pirolisis de NR y SBR puros e individuales, realizada a 480°C, y la comparación con el cromatograma de los productos gaseosos del NFU. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 18. Adicionalmente, en la Tabla 12 se muestran los rendimientos másicos de los productos obtenidos mediante la pirolisis de los cauchos.

**Figura 17. Cromatograma de productos gaseosos obtenidos por pirolisis a 480°C y agrupación de peaks.**



**Tabla 10. Composición del producto gaseoso.**

<b>Grupo</b>	<b>Gases</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	metano, etano, etileno
C <sub>3</sub>	propano, propeno
C <sub>4</sub>	isobuteno, etilciclopropano,
C <sub>5</sub>	3-metil-1-buteno, 2-metilbutano, 1,3-pentadieno, 2-penteno

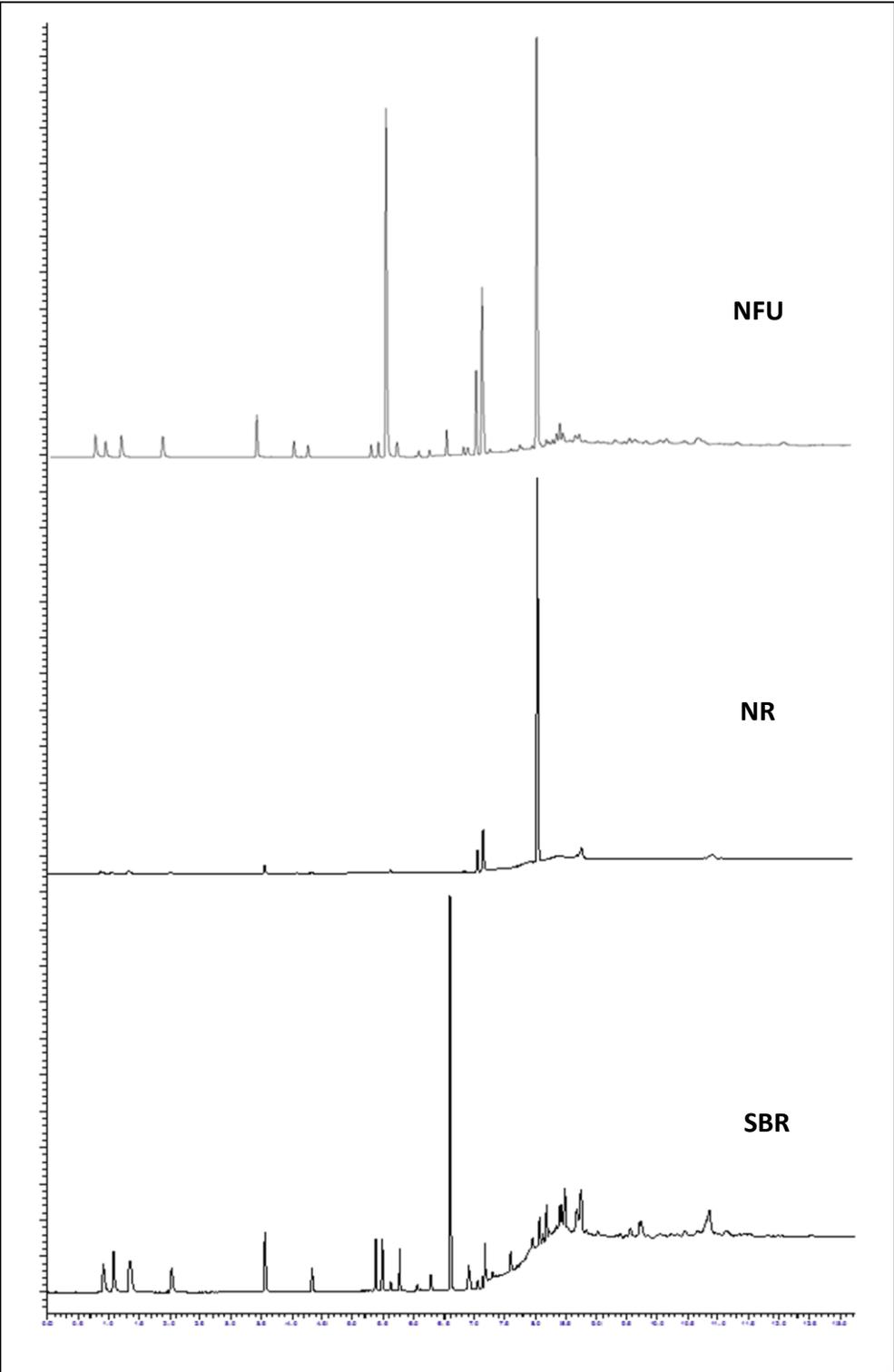
**Tabla 11. Composición del producto gaseoso para diferentes temperaturas de pirolisis.**

T° de reacción, °C	350			400			450		
	% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	2,6	Metano	45,9	3,7	Metano	40,8	5,5	Metano	40,0
C <sub>3</sub>	1,7	Propileno	59,9	3,3	Propileno	60,4	4,2	Propileno	56,0
C <sub>4</sub>	20,3	Isobuteno	87,7	32,0	Isobuteno	87,3	29,7	Isobuteno	84,5
C <sub>5</sub>	52,7	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	26,1	45,2	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	54,6	48,2	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	48,8

T° de reacción, °C	480			600			700		
	% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	4,9	Metano	39,6	10,4	Metano	38,0	11,6	Metano	40,9
C <sub>3</sub>	4,4	Propileno	60,1	7,1	Propileno	73,8	7,3	Propileno	84,2
C <sub>4</sub>	26,7	Isobuteno	83,1	19,9	Isobuteno	76,1	15,3	Isobuteno	65,3
C <sub>5</sub>	49,0	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	53,8	44,5	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	57,3	38,0	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	36,4

La Figura 18 muestra que el peak predominante en el grupo de compuestos C<sub>5</sub> proviene de la descomposición térmica del NR, mientras que el peak predominante en el cromatograma de los productos gaseosos de la pirolisis del SBR no se puede asociar a algún peak en el cromatograma del NFU, lo que se puede deber a que el NR es el caucho predominante en la composición del NFU y el SBR se encuentra en una menor proporción. Sin embargo, se logra identificar que el peak asociado a la degradación térmica de SBR corresponde a un compuesto dentro del grupo de los C<sub>4</sub>. Dado lo anterior, es probable que en la Figura 17 los 2 peaks importantes que se observan dentro del grupo de los compuestos C<sub>5</sub> correspondan a 3-metil-1-buteno y 2-metilbutano. Es importante notar que las estructuras químicas de estos compuestos son bastante similares a la del isopreno, con 1 y 2 de sus enlaces dobles saturados, respectivamente, como se observa en la Figura 19, por lo que es probable que ambos provengan de la degradación primaria del NR y que luego hayan sido hidrogenadas o que sus estructuras modificadas sean resultados del craqueo de oligómeros del isopreno, a través de reacciones secundarias [9,33]. Esto explicaría también la alta abundancia de estos compuestos en la fase gaseosa. Bajo el mismo razonamiento, es probable que el peak en el grupo de los C<sub>4</sub> corresponda a isobuteno, generado por reacciones secundarias del butadieno, principal producto de pirolisis del SBR.

**Figura 18. Cromatogramas de productos gaseosos de pirolisis del NFU, NR y SBR a 480°C.**



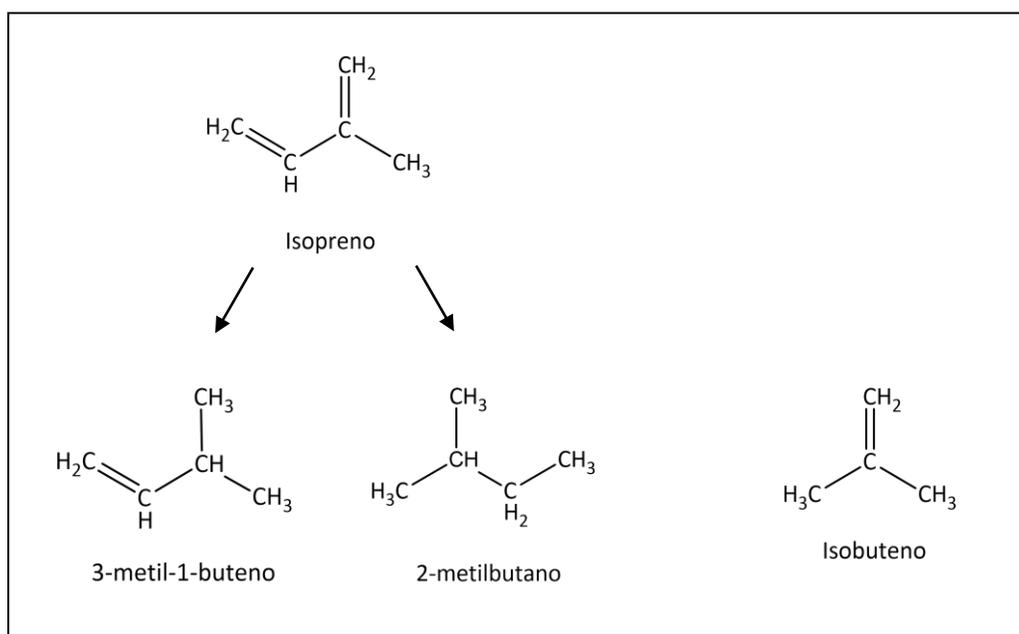
**Tabla 12. Rendimientos de productos de pirolisis a 480°C de NR y SBR puros.**

Productos de reacción, %p/p	Caucho	
	NR	SBR
Sólidos	0,0	0,0
Ceras	71,4	48,6
Líquidos	18,0	2,7
Gases	10,6	48,7

La Tabla 12 permite ver claramente que el alto rendimiento de ceras proviene principalmente del NR, mientras que los gases lo hacen del SBR. La baja cantidad de SBR en la formulación del neumático explicaría el bajo rendimiento de este producto.

A partir de la Tabla 11 se observa que los productos gaseosos están compuestos principalmente por hidrocarburos de bajo peso molecular de entre 1 a 5 átomos de carbono, con una distribución estrecha y abundancia en compuestos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>. La temperatura no presenta un efecto significativo sobre la composición de los gases en el rango de 350 a 480°C. Solamente los compuestos C<sub>4</sub> presentan una tendencia a la disminución al aumentar la temperatura de pirolisis, pero es en proporciones muy pequeñas. Adicionalmente, los compuestos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> presentan un valor visiblemente

**Figura 19. Estructuras químicas de los principales compuestos en los productos gaseosos de pirolisis.**



distinto a 350°C, comportamiento similar al de rendimiento de gases y ceras. La explicación de esto es la misma que se dio anteriormente; la degradación de NR, principal fuente de compuestos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, es incompleta. Para temperaturas mayores a 600°C se observa que el aumento de la temperatura de pirolisis genera un producto un poco más enriquecido en gases como metano, etano, etileno, propano y propileno, a pesar de que siguen estando presentes en cantidades menores, mientras que la abundancia de los hidrocarburos más pesados disminuye. En la Tabla 13 se presenta una estimación de la masa obtenida de cada especie gaseosa cuando se pirolizan 100 kg de NFU a una temperatura de 700°C, que es el caso para el cual se obtiene el mayor rendimiento de productos gaseosos y de los compuestos isobuteno y 3-metil-1-buteno o 2-metilbutano. Estos valores se calculan a partir de las áreas bajo los peaks en el cromatograma.

En trabajos anteriores [31,38,39,40] se reporta que los productos líquidos pesados son una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos aromáticos y alifáticos (alcanos y alquenos) de entre 6 y 24 átomos de carbono. Su composición está tan distribuida que se han llegado a identificar hasta 300 peaks en un cromatograma y los productos más abundantes son tolueno (4,4%), dimetilciclohexenos, etilbenceno, xilenos (3,48%), estireno, metilocteno, etilmetilbencenos, metiletenilbencenos y limoneno (5,12%), de manera que, para cualquier temperatura, los líquidos son predominantemente aromáticos y poliaromáticos [1,10,31,38].

**Tabla 13. Masa y precio de mercado de especies gaseosas obtenidas por la pirolisis de 100 kg de NFU a 700°C.**

<b>Compuesto</b>	<b>kg por 100 kg de NFU</b>	<b>Precio, US\$/MT</b>	<b>Precio, US\$/100 kg de NFU</b>
Metano	1,5	3,71 US\$/MMBtu	0,2
Etano	0,7	580,2	0,4
Etileno	1,5	1.700	2,6
Propano	0,4	1.300	0,5
Propileno	2,0	1.400	2,8
Butano	0,01	1.800	0,02
Isobuteno	3,2	700	2,24
3-metil-1-buteno	4,4	1.400	6,16
2-metilbutano		1.400	

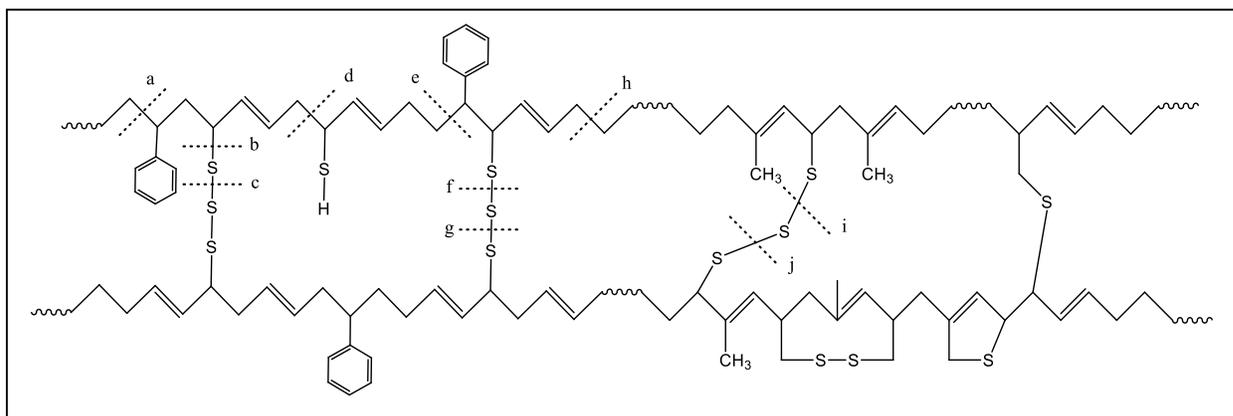
El contenido de aromáticos de los líquidos y ceras se debe por una parte a la naturaleza aromática del caucho sintético SBR [2]. Sin embargo, los neumáticos mineros tienen cantidades menores de SBR y son más abundantes en NR, por lo que la alta producción de ceras difícilmente se puede asociar a

esto. El segundo origen que se les otorga está dado por la ocurrencia de reacciones secundarias entre los productos primarios de la degradación térmica, típicas de la pirolisis, dentro de los cuales se consideran la ciclación entre los compuestos olefínicos vía reacciones de Diels - Alder, y la posterior deshidrogenación de estos, para generar compuestos más pesados y de carácter generalmente aromático. De la misma manera, algunas olefinas pueden reaccionar con compuestos aromáticos, lo cual se sigue de ciclación de la olefina y posterior deshidrogenación para generar compuestos poliaromáticos aún más pesados [2,9,31].

En la Figura 20 se muestra la estructura típica de las cadenas de caucho en un neumático y las posibles posiciones de rompimiento de las moléculas por efecto térmico; en la Figura 21 se muestran algunos compuestos aromáticos que es posible producir a partir de la degradación térmica del NFU y de las reacciones secundarias que ocurren en la zona a alta temperatura. Las reacciones de rompimiento de enlace se podrían dar simultáneamente en cualquier posición de las indicadas en la Figura 20. El rompimiento simultáneo en las posiciones a, b, c y d ó e, f, g y h resulta en la formación directa de la especie (A). De manera alternativa, el rompimiento en las posiciones d y e genera olefinas y dienos que reaccionan entre sí mediante reacción Diels - Alder para formar un compuesto aromático luego de una transferencia de hidrógeno (Esquema 1 de Figura 21). Esta misma especie podría reaccionar con una olefina mediante una reacción de Diels - Alder, seguida de ciclación y deshidrogenación mediante transferencia de hidrógeno, para formar la especie (B) (Esquema 2 de Figura 21). Esta última puede reaccionar aún más con otra olefina y luego ciclar nuevamente para formar la especie (C) (Esquema 3 de Figura 21). Este tipo de reacciones podrían continuar, lo que llevaría a la formación de compuestos poliaromáticos cada vez más pesados. En [10] se reporta que al formarse el butadieno por el craqueo de n-hexadecano, este se combina inmediatamente con alquenos livianos como eteno y propeno para formar compuestos aromáticos simples como BTX mediante las reacciones de Diels-Alder. En los mismos trabajos se establece que los aromáticos de menor tamaño también se ven involucrados en reacciones de Diels-Alder para formar compuestos poliaromáticos de aún mayor peso molecular.

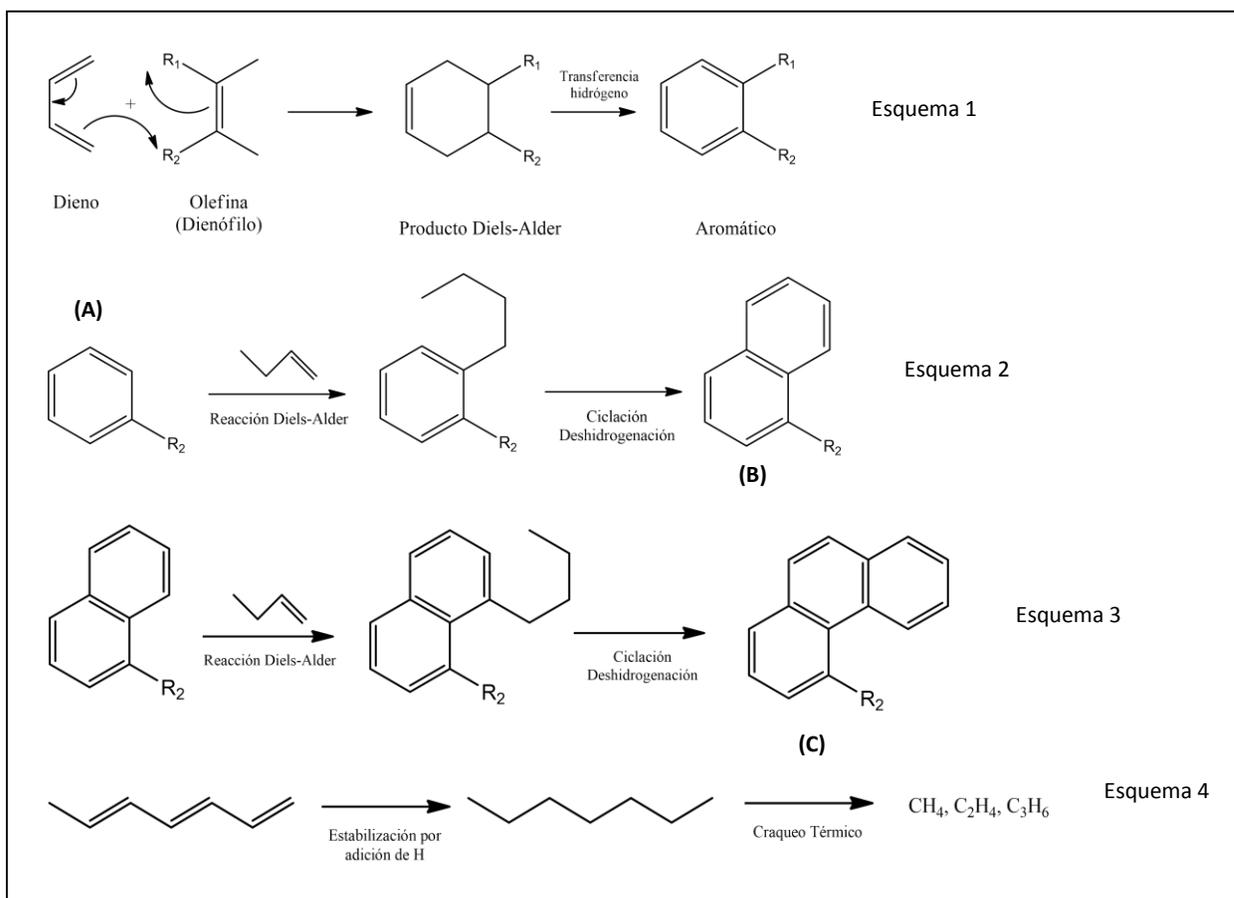
Las reacciones de ciclación compiten con reacciones secundarias de craqueo que se dan de forma paralela, a partir de las cuales moléculas de gran tamaño se rompen en otras más pequeñas. Por ejemplo, si se da un rompimiento simultáneo en las posiciones d y e, entonces el producto formado podría ser estabilizado por átomos de hidrógeno que provengan de estructuras donadoras potenciales de hidrógeno [31], seguido de rompimiento para producir metano y olefinas de tamaño pequeño, como etileno y propileno (Esquema 4 de Figura 21).

**Figura 20. Posibles posiciones de craqueo térmico de una molécula de neumático durante pirolisis.**



Con respecto a los resultados obtenidos en el presente trabajo, la predominancia de ceras como productos se debe a que la degradación de los cauchos genera principalmente sus monómeros y por lo tanto altas cantidades de compuestos dienos, muy propensos a participar en reacciones Diels – Alder con otras olefinas. De no producirse este tipo de reacciones, los principales productos de pirolisis corresponderían a isopreno y butadieno; sin embargo, de acuerdo a los resultados del presente trabajo, la producción de líquidos es muy menor. La disminución de producción de ceras a temperaturas mayores a 600°C se puede deber a que, en este orden de temperaturas, las reacciones de craqueo se producen de manera más rápida que las reacciones de ciclación, de manera que las olefinas son craqueadas rápidamente y se impide su reacción con otras olefinas o con aromáticos; esto explicaría también el aumento de producción de gases y que su composición sea más rica en metano, etano, etileno y propano. Adicionalmente, a estas temperaturas tan altas algunos compuestos aromáticos se vuelven inestables y se degradan a moléculas más pequeñas y livianas. Lo anterior es un indicativo de la abundancia de compuestos de muy alto peso molecular en las ceras, que sólo logran degradarse a muy altas temperaturas. En efecto, en [10] se han detectado que las ceras consisten largamente de compuestos poliaromáticos como naftaleno, fluoreno, fenantreno y sus sustituyentes alquilados; el naftaleno, consistente de sólo 2 anillos aromáticos, tiene una temperatura de descomposición de 540°C [41]. En este caso, la mayor degradación se alcanza incluso hasta 700°C, por lo que es posible la presencia de compuestos de 3 o más anillos aromáticos. Por el contrario, a temperaturas menores a 600°C las reacciones de craqueo son más lentas que las de ciclación, por lo que se favorecen las reacciones de Diels-Alder. Así mismo, la disminución en los hidrocarburos de cadena larga en el producto gaseoso y aumento de los más livianos con un aumento de la temperatura se debe a que los hidrocarburos más pesados son más profundamente craqueados.

**Figura 21. Esquemas de algunos ejemplos de reacciones secundarias de formación de compuestos aromáticos y poliaromáticos [2].**



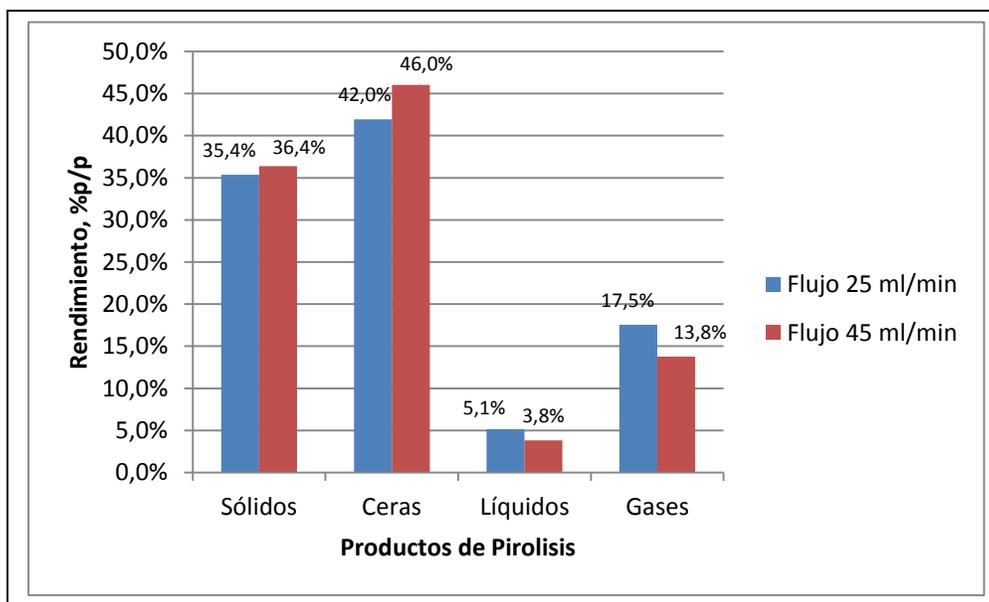
#### 4.1.6 Efecto del flujo de nitrógeno sobre rendimientos de productos de pirólisis y composición de producto gaseosos

En la Figura 22 se expone el efecto del flujo de nitrógeno sobre el rendimiento de los productos de pirólisis cuando la reacción se lleva a cabo a 480°C.

Se observa que el flujo de nitrógeno no produce variaciones significativas en el rendimiento de ninguno de los productos; el rendimiento de ceras disminuye levemente al disminuir el flujo, al mismo tiempo que el de gases y líquidos aumenta y el de sólidos se mantiene constante.

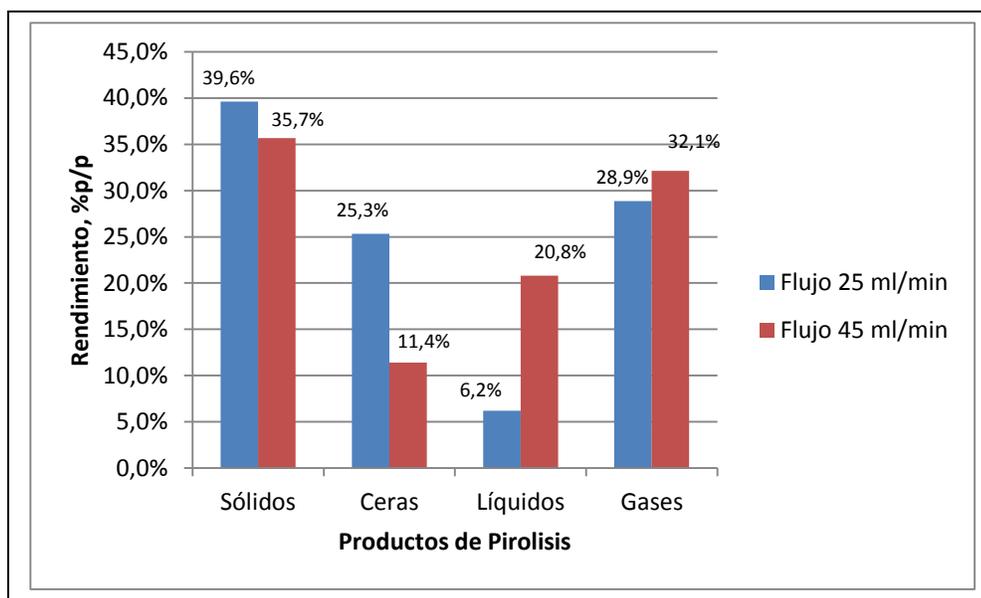
Se llevan a cabo reacciones a distintos flujos a una temperatura de 700°C. Los rendimientos obtenidos se muestran en la Figura 23. De la misma manera, el efecto sobre la composición del producto gaseoso se observa en la Tabla 14.

**Figura 22. Efecto del flujo de nitrógeno sobre el rendimiento másico de productos de pirolisis realizada a 480°C.**



El flujo de nitrógeno determina el tiempo de residencia que se les da a los volátiles en la zona a alta temperatura del reactor. Al permanecer más tiempo bajo estas condiciones, y dependiendo de la temperatura, los volátiles generados tienen la posibilidad de sufrir reacciones secundarias en mayor cantidad. Esto no se observa para reacciones a 480°C; esto se puede deber a que la temperatura es baja y no se favorece en particular a ningún tipo de reacción. Sí se observa un efecto significativo para reacciones a 700°C, donde el rendimiento de ceras aumenta al aumentar el tiempo de residencia, el de líquidos disminuye, al igual que el de gases, pero en mayor proporción, y el de sólidos aumenta. Lo último puede deberse a que un menor flujo de nitrógeno impide el arrastre de las moléculas más pesadas, las cuales permanecen más tiempo en el lecho y, al ser estas más propensas a la formación de coque, tienden a generarlo en mayor cantidad.

**Figura 23. Efecto del flujo de nitrógeno sobre el rendimiento másico de productos de pirólisis realizada a 700°C.**



**Tabla 14. Efecto del flujo de nitrógeno sobre la composición del producto gaseoso de pirólisis.**

Flujo de nitrógeno, ml/min	25			45		
	% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	15,0	Metano	45,5	11,6	Metano	40,9
C <sub>3</sub>	7,8	Propileno	78,9	7,3	Propileno	84,2
C <sub>4</sub>	13,0	Isobuteno	67,1	15,3	Isobuteno	65,3
C <sub>5</sub>	21,5	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	33,9	38,0	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	36,4

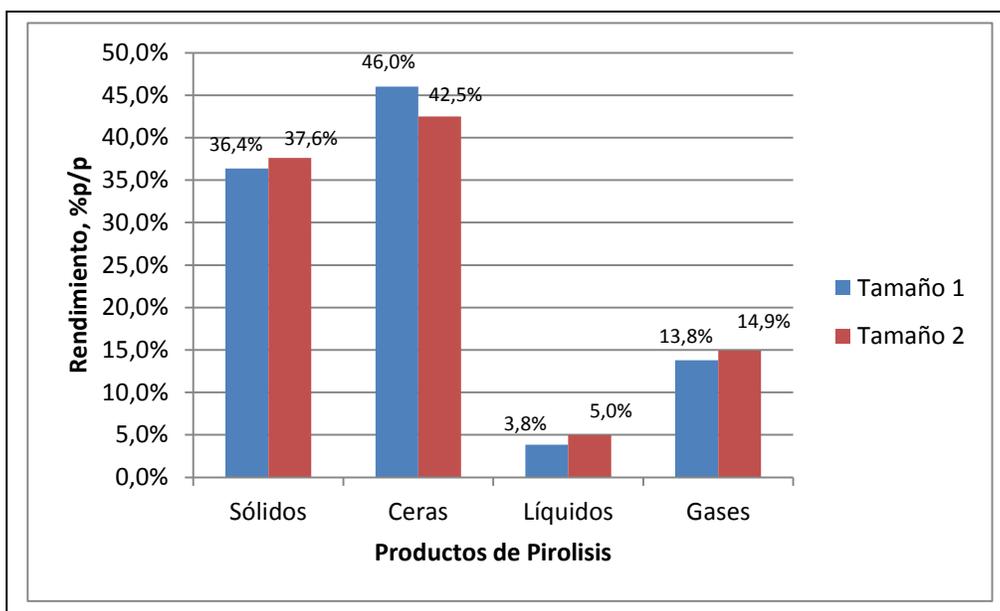
#### 4.1.7 Efecto del tamaño del particulado sobre rendimientos de productos de pirólisis y composición de producto gaseosos

En la Figura 24 y Tabla 15 se exponen el efecto del tamaño del particulado de NFU sobre el rendimiento de los productos de pirólisis y sobre la composición del producto gaseoso, cuando la reacción se lleva a cabo a 480°C. En la Tabla 16 se muestran los tamaños promedio de las muestras de particulado de NFU Tamaño 1 y Tamaño 2. Adicionalmente, en la Figura 25 se observa la curva de

distribución de tamaños de la muestra de Tamaño 1, determinada mediante difracción láser.

El tamaño del particulado no tiene efectos sobre rendimientos de ningún producto ni sobre la composición del producto gaseoso. Este resultado es bueno si se considera que la obtención de partículas más pequeñas implica mayores costos.

**Figura 24. Efecto del tamaño del particulado de NFU sobre el rendimiento máximo de productos de pirólisis.**



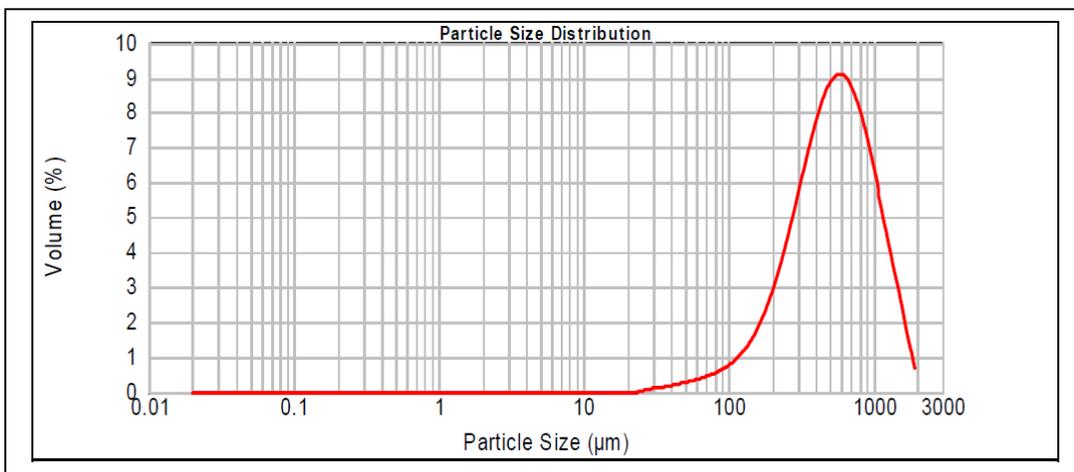
**Tabla 15. Efecto del tamaño del particulado de NFU sobre la composición del producto gaseoso de pirólisis.**

Tamaño de particulado de NFU	Tamaño 1			Tamaño 2		
	% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	4,9	Metano	39,6	5,6	Metano	38,7
C <sub>3</sub>	4,4	Propileno	60,1	4,2	Propileno	60,4
C <sub>4</sub>	26,7	Isobuteno	83,1	31,1	Isobuteno	82,2
C <sub>5</sub>	49,0	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	53,8	42,2	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	51,3

**Tabla 16. Tamaños promedio de las muestras de particulado de NFU Tamaño 1 y Tamaño 2.**

<b>Designación de particulado de NFU</b>	<b>Tamaño promedio, mm</b>
Tamaño 1	0,53
Tamaño 2	2,09

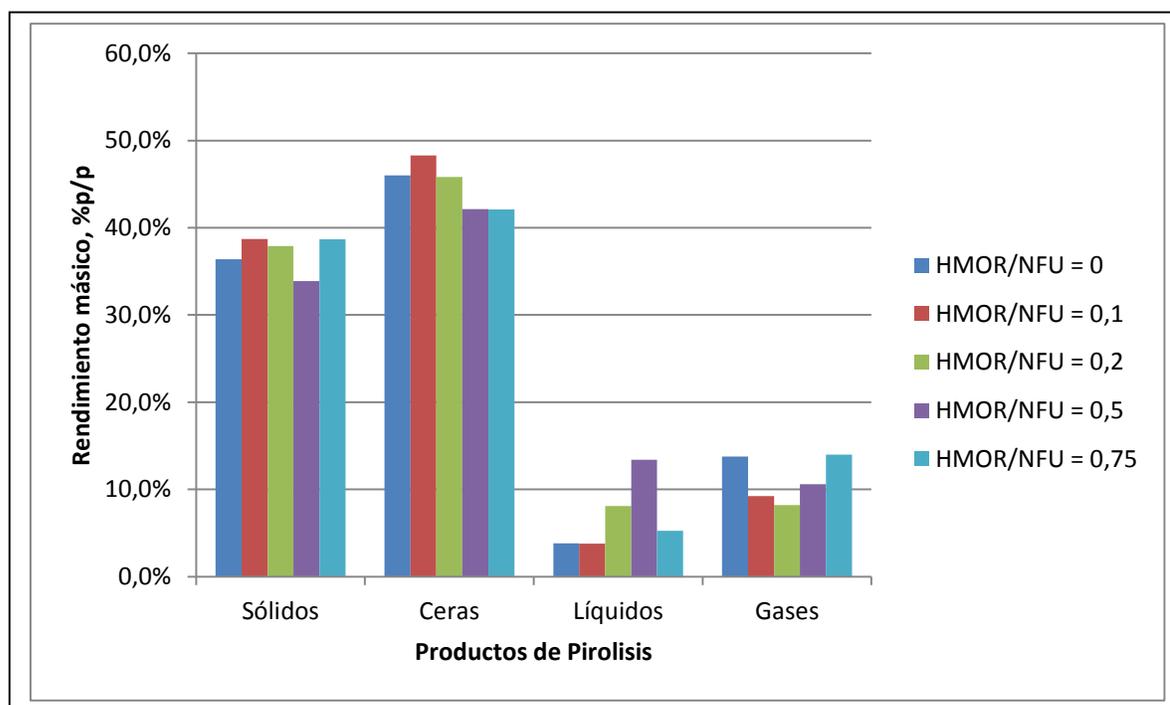
**Figura 25. Distribución de tamaños del particulado de NFU Tamaño 1.**



#### **4.1.8 Efecto del catalizador sobre rendimientos de productos de pirólisis y composición de producto gaseosos**

En la Figura 26 se muestra el efecto de la razón entre las masas de catalizador y particulado de NFU sobre el rendimiento de los productos de pirólisis, mientras que en la Tabla 17 se observa su efecto sobre la composición del producto gaseoso. Las reacciones catalíticas son hechas mediante una estrategia de reacción catalítica in situ. Todas las reacciones se llevan a cabo durante 40 minutos, a una temperatura de 480°C, flujo de nitrógeno de 45 ml/min y partículas de NFU de Tamaño 1.

**Figura 26. Rendimientos máxicos de productos de pirolisis, en función de la razón masa catalizador/masa NFU.**



En una estrategia de reacción catalítica in situ, al estar en contacto directo con las moléculas del polímero, el catalizador ejerce sus efectos en la etapa inicial de la pirolisis facilitando el rompimiento de las cadenas del polímero; esto permitiría disminuir la temperatura de degradación. A partir de las curvas TGA se ha determinado que el catalizador no tiene efecto alguno sobre la temperatura inicial ni máxima de degradación, por lo que se puede afirmar que este efecto no se produce con el particulado de NFU. Esto se debe a que la estructura del NFU es entrecruzada y por lo tanto no funde a altas temperaturas; esto evita que las moléculas del polímero queden libres (como sí sucede en el estado líquido), se mezclen bien con las partículas de catalizador y penetren en los poros de este para entrar en contacto directo con los sitios ácidos activos en ellos. En el mejor de los casos el único contacto que se tiene debe ser entre las moléculas en la superficie de las partículas de NFU y los sitios ácidos en la superficie externa del catalizador, que es bastante menor. Tampoco se observa que el catalizador cambie significativamente la distribución másica de los productos generados, por lo que tampoco se verifica el efecto de reformado que ejerce este material sobre los volátiles generados. Es probable que estos sean muy grandes como para penetrar en la estructura porosa del catalizador y que sean arrastrados fuera del lecho antes de poder disminuir su tamaño mediante craqueo térmico para poder penetrar en algún poro.

**Tabla 17. Composición del producto gaseoso para diferentes razones de masa catalizador/masa NFU.**

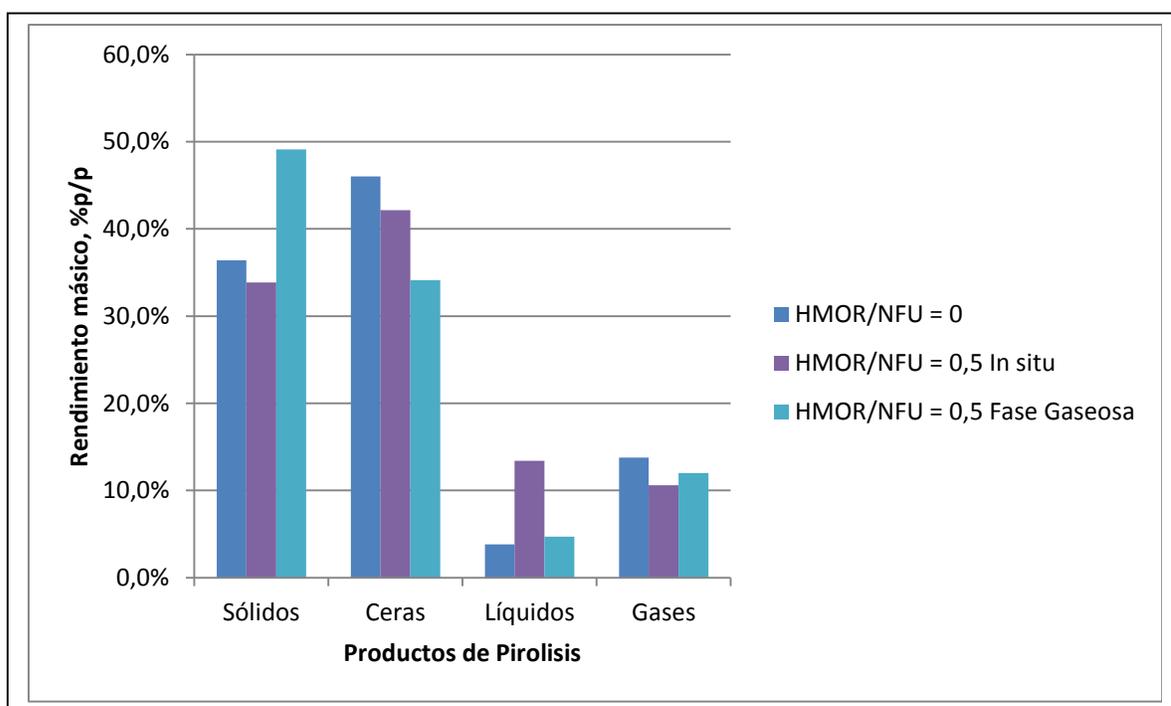
Masa HMOR/Masa NSU	0			0,1		
Grupo	% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	4,9	Metano	39,6	3,4	Metano	44,4
C <sub>3</sub>	4,4	Propileno	60,1	2,2	Propileno	50,0
C <sub>4</sub>	26,7	Isobuteno	83,1	23,8	Isobuteno	88,1
C <sub>5</sub>	49,0	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	53,8	43,9	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	55,3

Masa HMOR/Masa NSU	0,2			0,75		
Grupo	% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	4,1	Metano	44,1	4,0	Metano	37,5
C <sub>3</sub>	3,0	Propileno	50,7	4,8	Propileno	50,2
C <sub>4</sub>	32,3	Isobuteno	88,1	29,3	Isobuteno	86,2
C <sub>5</sub>	44,0	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	52,2	41,6	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	50,7

Como se estableció anteriormente, el catalizador tiene un efecto de reformado de los productos volátiles de la pirólisis. Debido a esto, en el presente trabajo también se realizan reacciones catalíticas en fase gaseosa, colocando un segundo lecho compuesto de HMOR, también dentro de la zona a alta temperatura en el reactor. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 27 y Tabla 18. Para esta reacción se utiliza una razón masa catalizador/masa NFU de 0,5 y se lleva a cabo a 480°C. El rendimiento de sólidos considera el residuo sólido en el primer lecho y el coque formado en el lecho de catalizador. En varios trabajos se ha determinado que la presencia de zeolita como catalizador en un segundo lecho produce un marcado aumento del rendimiento de gases, con una consecuente marcada disminución del rendimiento de líquidos, además de un aumento en la concentración de compuestos aromáticos de anillo simple, donde las especies benceno, tolueno y xilenos son las que se ven mayormente afectadas, y la formación de coque en el catalizador. Esto se explica porque en los sitios ácidos del catalizador las moléculas de volátiles de pirólisis experimentan reacciones de craqueo en productos gaseosos, y adicionalmente los mecanismos de reformado que favorecen las reacciones de condensación entre olefinas y alcanos, y transferencias de hidrógeno, que conllevan a la formación de aromáticos [1,10,40].

Tales efectos no se observan en la Figura 26. El rendimiento de gases y líquidos no presenta variación y solamente se produce una disminución del rendimiento de ceras en un 12%p/p, que no es consistente con lo reportado si se considera que las ceras tienen un alto contenido de compuestos aromáticos; adicionalmente hay un aumento del rendimiento de sólidos en un 13%p/p. Debido a que las condiciones de pirolisis son las mismas que para el caso térmico, se puede asumir que el rendimiento de sólidos en el lecho de polímero se mantiene constante, de manera que todo el aumento de este se atribuye solo a la formación de coque en el catalizador, que es significativa. Adicionalmente, la composición de los gases no muestra variación, contrario a lo que se establece en [1] en donde hay un aumento significativo de compuestos  $C_2$  y  $C_3$  en los productos gaseosos cuando se lleva a cabo una reacción de pirolisis catalítica a  $400^\circ\text{C}$ , y en [10] donde se obtienen altos rendimientos de alcanos  $C_1$  a  $C_4$  como metano, etano, propano, butano e isobuteno cuando la reacción se lleva a cabo a  $500^\circ\text{C}$ .

**Figura 27. Efecto de la estrategia de reacción catalítica sobre el rendimiento másico de productos de pirolisis.**



**Tabla 18. Efecto de la estrategia de reacción catalítica en fase gaseosa sobre la composición del producto gaseoso de pirolisis.**

Método de reacción catalítica	Térmica			Fase Gaseosa		
Grupo	% Selectividad	% Compuesto principal		% Selectividad	% Compuesto principal	
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	4,9	Metano	39,6	3,3	Metano	41,3
C <sub>3</sub>	4,4	Propileno	60,1	4,4	Propileno	66,3
C <sub>4</sub>	26,7	Isobuteno	83,1	16,2	Isobuteno	72,4
C <sub>5</sub>	49,0	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	53,8	37,0	3-metil-1-buteno o 2-metilbutano	15,6

Los resultados anteriores parecen indicar que el único efecto del catalizador fue convertir los productos ceras en coque. Anteriormente se obtuvo que la pirolisis de NFU produce compuestos con altas temperaturas de degradación que por lo tanto son de gran tamaño (por lo menos mayor o igual al del naftaleno, con quizás mayor cantidad de anillos aromáticos); la mordenita tiene poros que son de tamaños del orden de 7 Å, lo que permite la entrada de algunos compuestos aromáticos de anillo simple pero no la de compuestos más grandes como el naftaleno [42]. Es muy probable que gran parte de las moléculas que componen las ceras no hayan podido difundir al interior de los poros y contactar los sitios ácidos, en donde mayormente se dan las reacciones catalíticas, debido a las restricciones estéricas, si no que hayan permanecido adsorbidas en la superficie externa del catalizador y allí se hayan depositado como coque sin experimentar ningún efecto del catalizador. La basicidad de los anillos aromáticos favorece y prolonga la adsorción en los sitios ácidos [10]. El alto rendimiento de ceras y el carácter olefínico de los monómeros de los cauchos también favorece la formación de coque ya que en catalizadores ácidos esto ocurre favorablemente a partir de alquenos y compuestos aromáticos y poliaromáticos, que son más propensos a sufrir transformaciones rápidas a través de reacciones bimoleculares como oligomerización, alquiación, ciclación y transferencia de hidrógeno, para formar compuestos muy pesados y deficientes de hidrógeno [42]. La formación de coque también se favorece por la alta acidez del catalizador, que tiene una razón Si/Al de 4,7, lo que entrega una gran cantidad de sitios ácidos disponibles, aumentando la actividad superficial catalítica. Adicionalmente, desde el punto de vista operacional, el lecho implementado era largo y muy empacado, por lo que el tiempo de residencia de los volátiles dentro de este es alto y existe la probabilidad de que las moléculas se encuentren con mayor cantidad de sitios activos mientras difunden a través del lecho; esto implica mayor riesgo de formación de coque. Se observó además que al final de la reacción las ceras se habían acumulado en el lecho formando una especie de tapón. Para evitar

lo anterior, sería necesario que las moléculas de ceras se descompongan térmicamente, lo que necesitaría de muy altas temperaturas.

A partir de los valores en la Tabla 18, es notable la disminución de abundancia del principal producto de pirolisis del NR cuando se lleva a cabo la reacción catalítica en fase gaseosa.

## **4.2 Reciclaje Secundario de NFU**

### **4.2.1 Efecto del contenido de NFU**

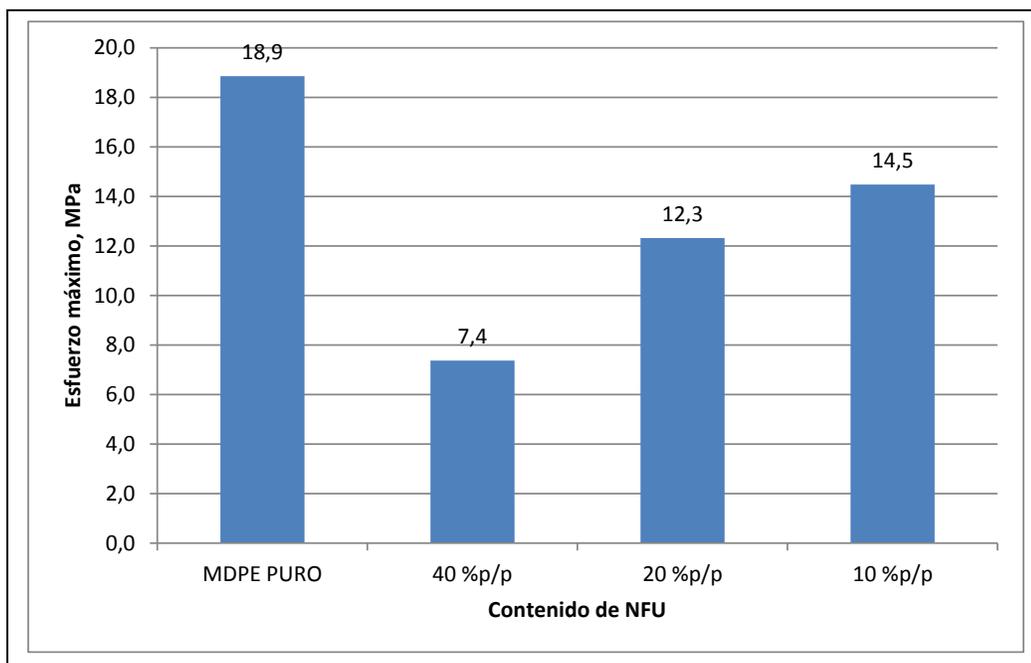
En las Figuras 28 y 29 se muestra el efecto del contenido de particulado de NFU sobre el esfuerzo máximo y la elongación en la rotura de las mezclas con MDPE. En ambas figuras, al igual que en las siguientes, se incluyen los correspondientes valores del MDPE puro que se utiliza como blanco.

Se observa que tanto el esfuerzo máximo como la elongación en la rotura de los compósitos de MDPE y NFU son menores que los de la matriz termoplástica pura. Esto indica el efecto altamente negativo que tiene la adición de partículas de NFU a este material. En el caso del esfuerzo máximo, adicionalmente se observa una mayor disminución en su valor al aumentar el contenido de NFU en la mezcla, alcanzándose menos de un 50% del valor original cuando se ha adicionado un 40%p/p. El esfuerzo máximo corresponde al esfuerzo aplicado sobre el material cuando se alcanza el punto de fluencia, por lo que determina el esfuerzo o carga que debe aplicarse para dar inicio a la deformación plástica del polímero. Es un parámetro importante en el desarrollo de un producto de ingeniería porque en la práctica representa el límite máximo de carga de utilización de esta. El esfuerzo máximo de los compósitos preparados es menor al del MDPE puro, sin importar el contenido de NFU que se agregue, de manera que siempre serán propensos a deformarse de manera permanente cuando se apliquen cargas que el MDPE sí puede soportar sin sufrir daños. Lo anterior indica que estos compósitos serán aptos sólo si se minimiza el contenido de NFU en ellos.

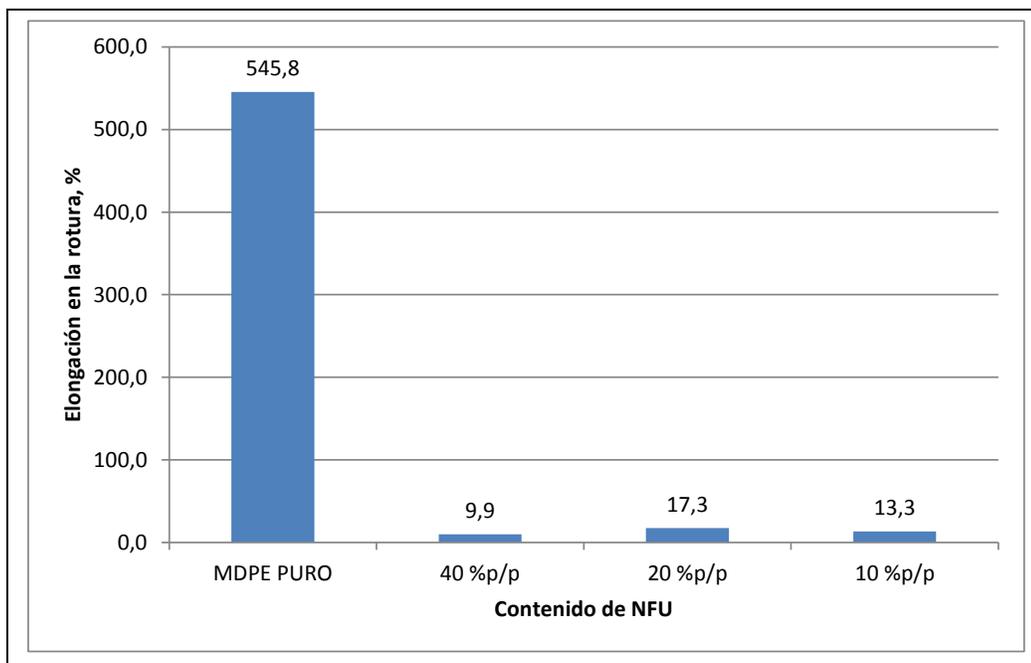
La elongación en la rotura no se ve mayormente afectada por la cantidad de partículas de NFU adicionadas, pero claramente la presencia de estas en la matriz de MDPE produce una disminución drástica en su valor. La incidencia de la adhesión interfacial sobre esta variable es importante; en general la elongación en la rotura se considera como un buen indicador de la fuerza de adhesión que se genera entre los 2 componentes. Los valores tan bajos indican entonces que la adhesión entre la matriz de MDPE y las partículas de NFU es mala, lo cual genera una baja ductilidad de los compósitos. Varios estudios [6,19-26] han determinado que lo anterior se asocia a la incompatibilidad que existe entre ambos materiales, ya que la interacción interfacial matriz/partícula

es de intensidad pobre. La adhesión entre 2 materiales es el resultado de las fuerzas mecánicas, físicas y químicas en la interface que se superponen e influncian una a la otra, pudiendo distinguir el enclavamiento mecánico (penetración del polímero matriz en los poros y partes desiguales de la superficie de las partículas) y las fuerzas electrostáticas (consecuencia de la diferencia en electronegatividades de los materiales adherentes). Una buena adhesión puede ocurrir solo cuando el polímero penetra en los poros, orificios, grietas y otras irregularidades de la superficie adherente de las partículas, y se ancla mecánicamente a estas. Sin embargo, las partículas de caucho no son porosas en ningún rango de porosidad (macro, meso o micro) [43], por lo que el anclaje mecánico no se ve favorecido. Adicionalmente, las moléculas de neumático son mezclas complejas provistas de diferentes moléculas de cauchos y aditivos que pueden migrara a la superficie del NFU si tienen un bajo peso molecular [6] modificando su naturaleza química y previniendo la adhesión. Adicionalmente, debido al proceso de oxidación de la superficie del particulado de NFU durante el proceso de pulverizado y almacenamiento, al estar en contacto con el aire, la superficie de este material se vuelve polar, haciéndolo incompatible con el carácter apolar del MDPE [20].

**Figura 28. Esfuerzo máximo versus contenido de particulado de NFU.**



**Figura 29. Elongación en la rotura versus contenido de particulado de NFU.**



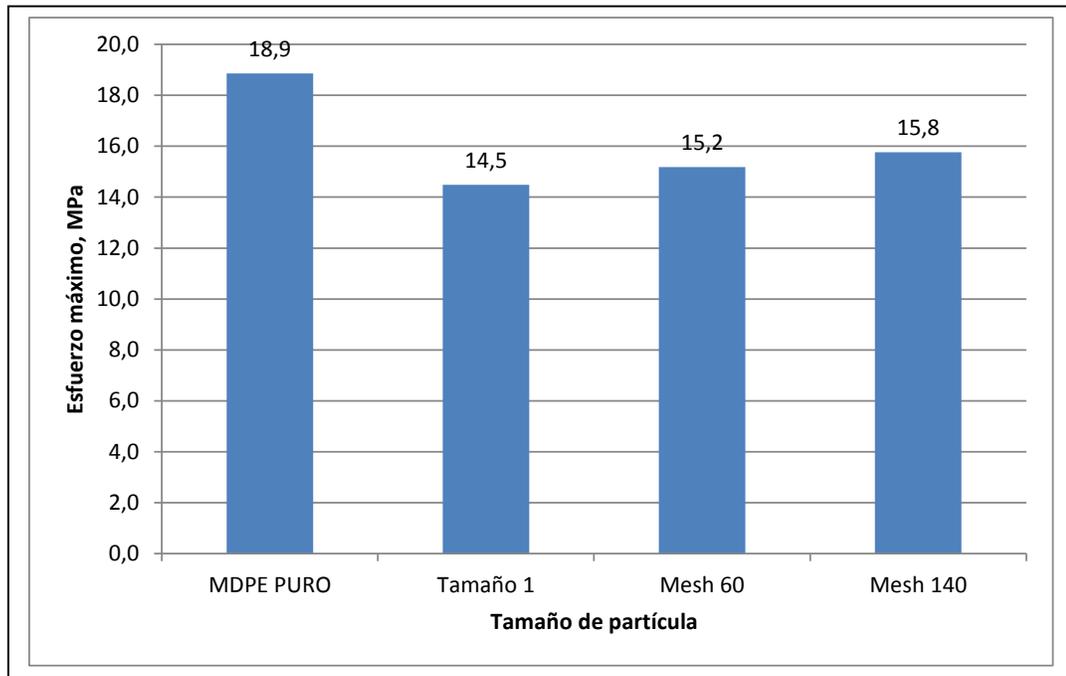
En adelante se seguirá trabajando de manera de minimizar el contenido de NFU en las mezclas. Se utilizará solamente un 10%p/p de NFU, de manera que así además se puede obtener un contenido de negro de humo de la mezcla resultante de 2,5%p/p, que, comercialmente, es el adecuado para este producto.

#### **4.2.2 Efecto del tamaño de partícula de NFU**

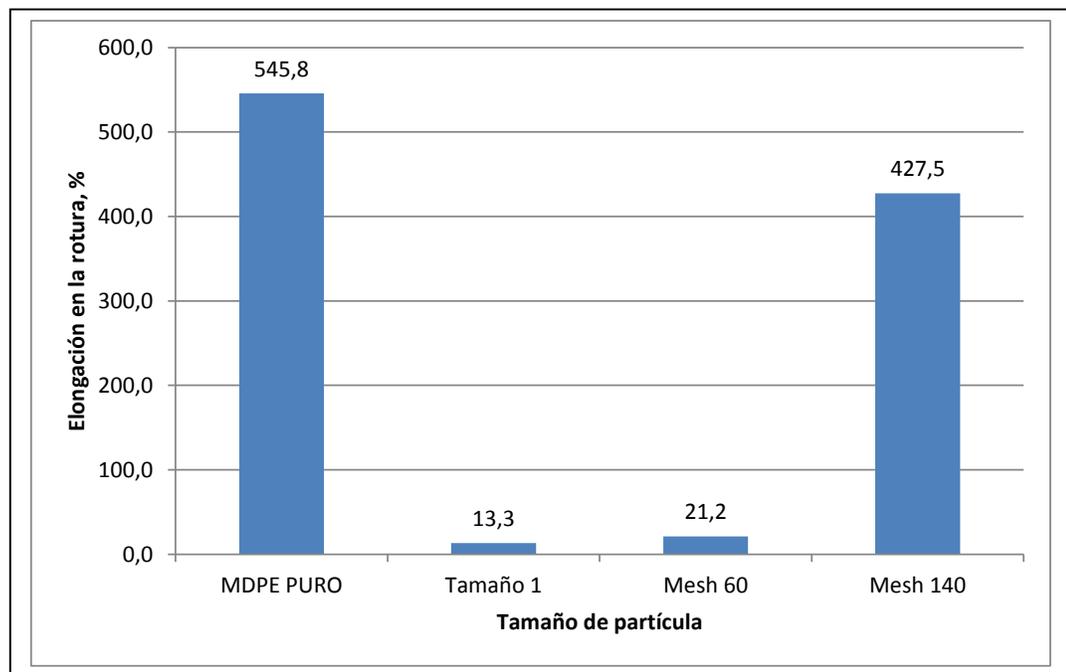
En las Figuras 30 y 31 se muestra el efecto del tamaño de partícula de NFU sobre el esfuerzo máximo y la elongación en la rotura de las mezclas con MDPE. En la Tabla 19 se muestran los tamaños característicos de las 3 muestras de particulado de NFU, determinadas mediante difracción láser. En la Figura 32 se observan las curvas de distribución de tamaños de las mismas muestras, determinadas también mediante difracción láser.

El tamaño de partícula parece no tener mayor efecto sobre el esfuerzo máximo del compuesto, pero aun así disminuye sus valores con respecto a la matriz pura sin importar que tan pequeño sea el particulado utilizado.

**Figura 30. Esfuerzo máximo versus tamaño de partícula de NFU.**



**Figura 31. Elongación en la rotura versus tamaño de partícula de NFU.**



**Tabla 19. Diámetros 10, 50 y 90 de las muestras de menor tamaño y tamizadas de particulado de NFU.**

Particulado de NFU	Granulometría			Porcentaje de recuperación en tamiz**, %p/p
	d(0,1)*, $\mu\text{m}$	d(0,5)*, $\mu\text{m}$	d(0,9)*, $\mu\text{m}$	
Tamaño 1	197,87	529,30	1159,49	100
Mesh 60	75,24	175,29	338,41	10,1
Mesh 140	50,07	106,19	188,50	2,0

\* Se refieren a:

d(0,1): tamaño para el cual el 10%p/p de la muestra de partículas es de menor diámetro.

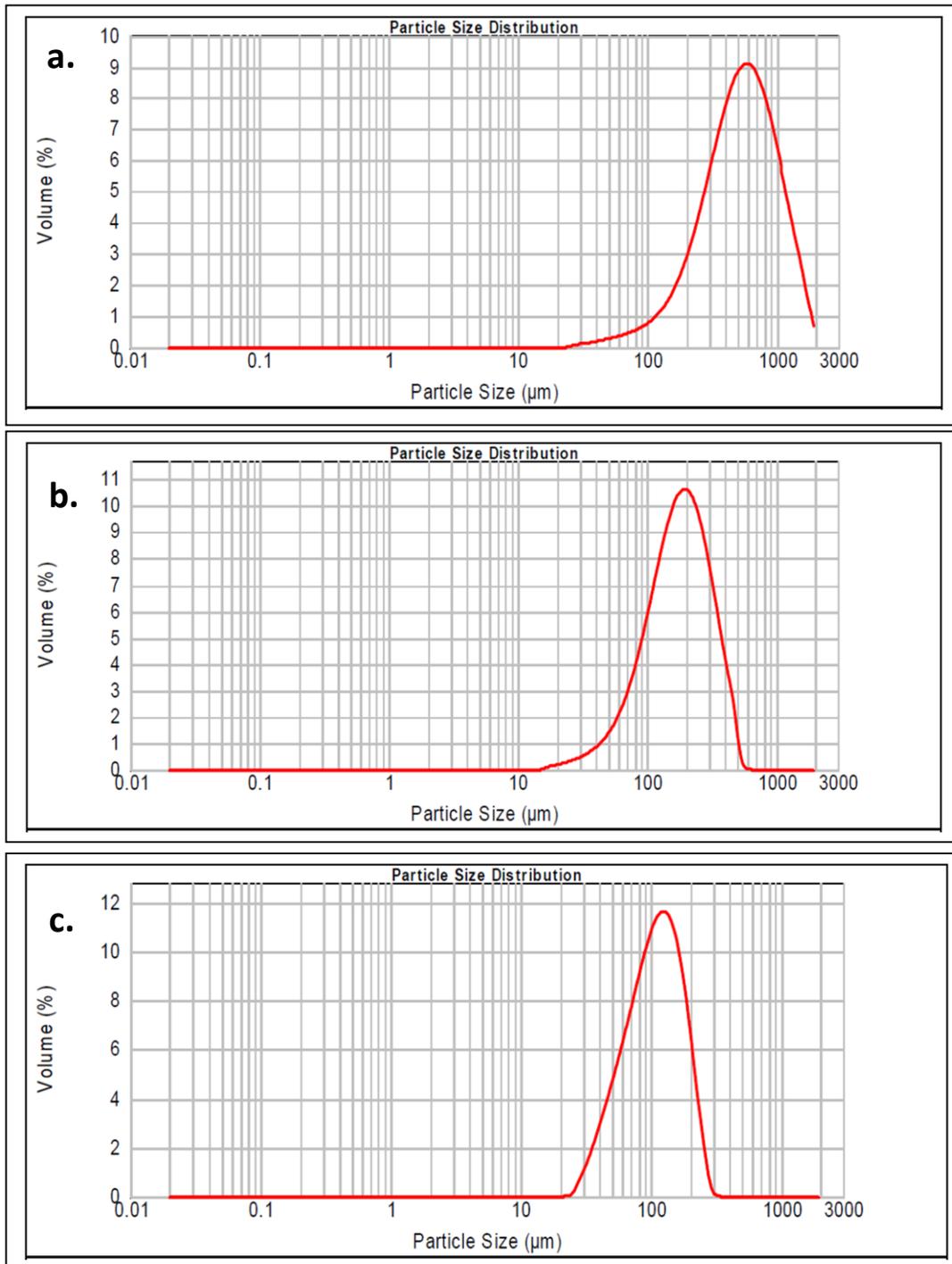
d(0,5): tamaño para el cual el 50%p/p de la muestra de partículas es de menor diámetro.

d(0,9): tamaño para el cual el 90%p/p de la muestra de partículas es de menor diámetro.

\*\* Porcentaje en peso de particulado que efectivamente pasa a través de la malla del tamiz. Los valores están expresados con respecto a la masa inicialmente cargada en el tamiz.

El efecto de una partícula más pequeña se observa claramente sobre la elongación en la rotura. No se observa un cambio significativo cuando se tamiza la muestra a través de una apertura de 250  $\mu\text{m}$ , con respecto a la muestra sin tamizar. Sin embargo, cuando la muestra se tamiza a través de una apertura de 104  $\mu\text{m}$  la elongación en la rotura aumenta drásticamente, alcanzando un valor bastante más cercano al de la matriz pura. Lo anterior parece indicar la existencia de un tamaño crítico, muy pequeño, que permite obtener una buena compatibilidad; el tamaño de partícula es entonces un factor adicional responsable de la mala adhesión. Esto se explica porque en compósitos poliméricos heterogéneos sometidos a deformación bajo la acción de un esfuerzo uniaxial, las bajas fuerzas de adhesión en la interfase producen una desunión temprana de las partículas con la matriz cuando el esfuerzo aplicado es mayor, lo que crea defectos estructurales o grietas de tamaño crítico en la interface, produciendo una rotura prematura [19,21]. En [22] se determina que cuando existen imperfecciones estructurales o partículas extrañas en tamaños mayores a 10  $\mu\text{m}$  y pobremente adheridas a la matriz, estas producirán una respuesta frágil del material. Una vez que se ha producido la desunión de la partícula, la rotura ocurre mayormente a través de la propagación de grietas. En [21] se observa que la decohesión de las partículas con la matriz ocurre rápidamente (6% de elongación), seguido del rompimiento del material, con numerosas partículas localizadas a lo largo de la rotura. Así, las partículas de NFU más grandes actúan como serias fallas o desperfectos, proveyendo un camino fácil para que la grieta se propague. Por el contrario, las partículas más pequeñas pueden desarrollar microgrietas con dimensiones menores a la longitud crítica, de manera que se suprime la formación de defectos [21], y adicionalmente se entrega una mayor superficie de adhesión con la matriz, con lo que la interacción interfacial es mayor también. A pesar de que el tamaño de las partículas de la muestra Mesh 140 son de mayor tamaño que 10  $\mu\text{m}$ , se obtiene una elongación en la rotura

**Figura 32. Distribuciones de tamaño de los particulados de NFU. a. Particulado T1. b. Particulado T1-250. c. Particulado T1-104.**



extremadamente alta para este tipo de compósitos, con un valor que se escapa de las otras muestras; esto puede suceder debido a que la fuerza de adhesión

es suficientemente buena como para que las imperfecciones se mantengan controladas, evitando que las partículas se desunen y retardando el crecimiento de las grietas hasta poder alcanzar el punto de fluencia, de manera que cuando se inicia la respuesta plástica se neutraliza el efecto de alguna de las imperfecciones mediante alineamiento molecular de la matriz [24].

Lo anterior indica que lo ideal es minimizar el tamaño de la partícula que se utilice. Sin embargo, desde el punto de vista económico, esto no es viable debido a 2 razones: (1) Las muestras de particulado con las que se trabaja se obtienen a partir de un proceso de pulverización a temperatura ambiente que de por sí entrega un mayor tamaño de partícula. Si se quiere obtener un menor tamaño se deben agregar mayor cantidad de etapas de pulverización o se debe acudir a la molienda criogénica, que involucra mayores costos. Sin embargo, las partículas obtenidas mediante este último método tienen una superficie de fractura plana [6,25], mientras que el método a temperatura ambiente genera una morfología multilobulada e irregular. A nivel microscópico la superficie plana carece de irregularidades que aseguren el anclaje mecánico y una menor área superficial (30% menos [26]). Por lo tanto, el efecto de la disminución de tamaño lograda con este método se vería neutralizada y muy seguramente la elongación en la rotura sería mucho menor. (2) La tamización de la muestra de Tamaño 1 a través de las aperturas de 250 y 104  $\mu\text{m}$  permite recuperar solamente un 10,1% y 2,0% de masa, respectivamente, por lo que la clasificación de partículas mediante tamiz es poco eficiente.

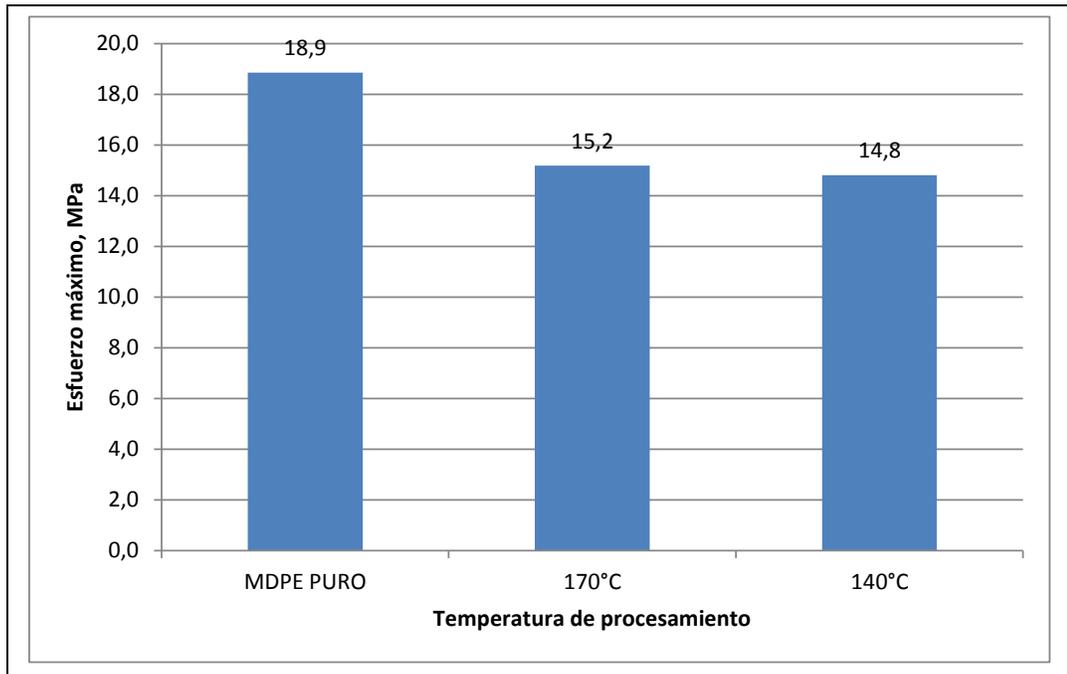
Un comportamiento importante de notar es que las muestras de mayor tamaño de partícula y de mayor contenido de NFU mostraban un comportamiento frágil, rompiéndose incluso antes de alcanzar el régimen de plasticidad. Las muestras de menor contenido de NFU y de menor tamaño de partícula sí alcanzaban el comportamiento plástico, pero su rotura se producía dentro de la zona de elongación a esfuerzo constante, de manera repentina y poco reproducible. Esto se discutirá más adelante.

Debido a que no es posible utilizar tamaños tan menores, se estudian algunos métodos simples para aumentar la compatibilidad en el compósito.

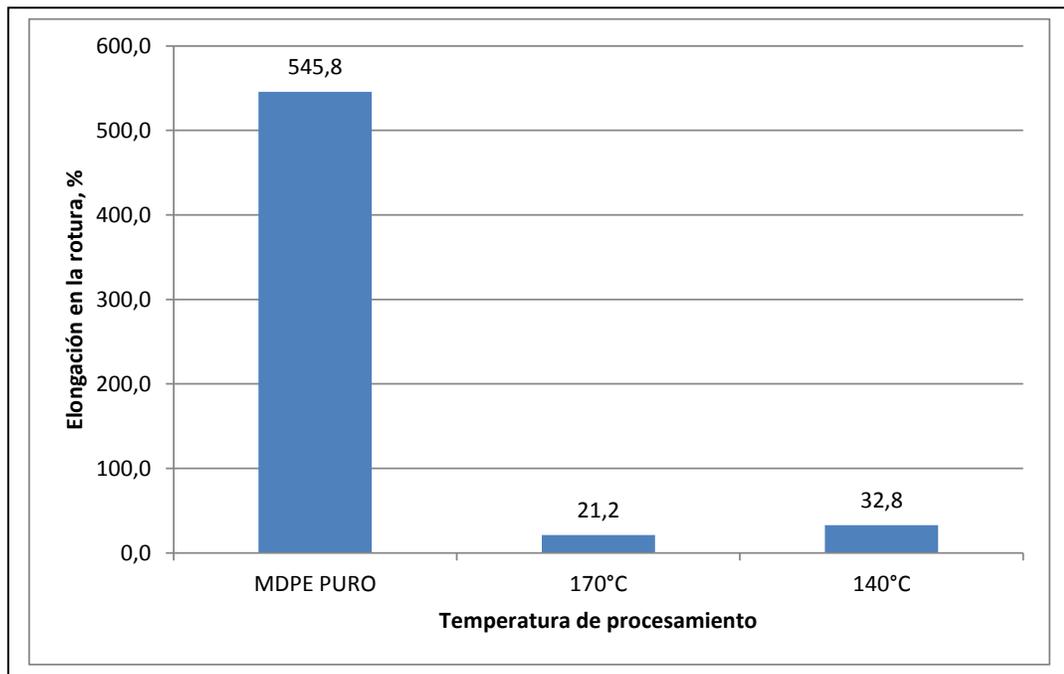
#### **4.2.3 Efecto de temperatura de procesamiento y de prensado**

En las Figuras 33 y 34 se exponen el esfuerzo máximo y la elongación en la rotura de los compósitos para 2 distintas temperaturas de procesamiento en fundido. De la misma manera, en las Figuras 35 y 36 se muestran estas mismas variables para 2 distintas temperaturas de prensado. Para todos los casos se utilizó el particulado de NFU tamaño Mesh 60.

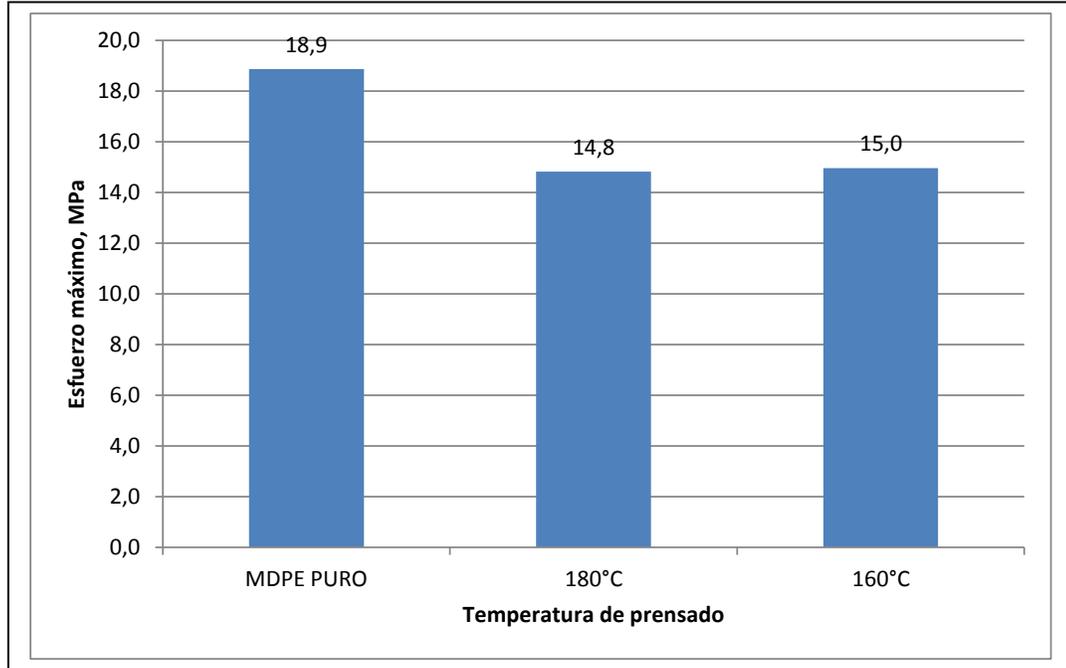
**Figura 33. Esfuerzo máximo versus temperatura de procesamiento.**



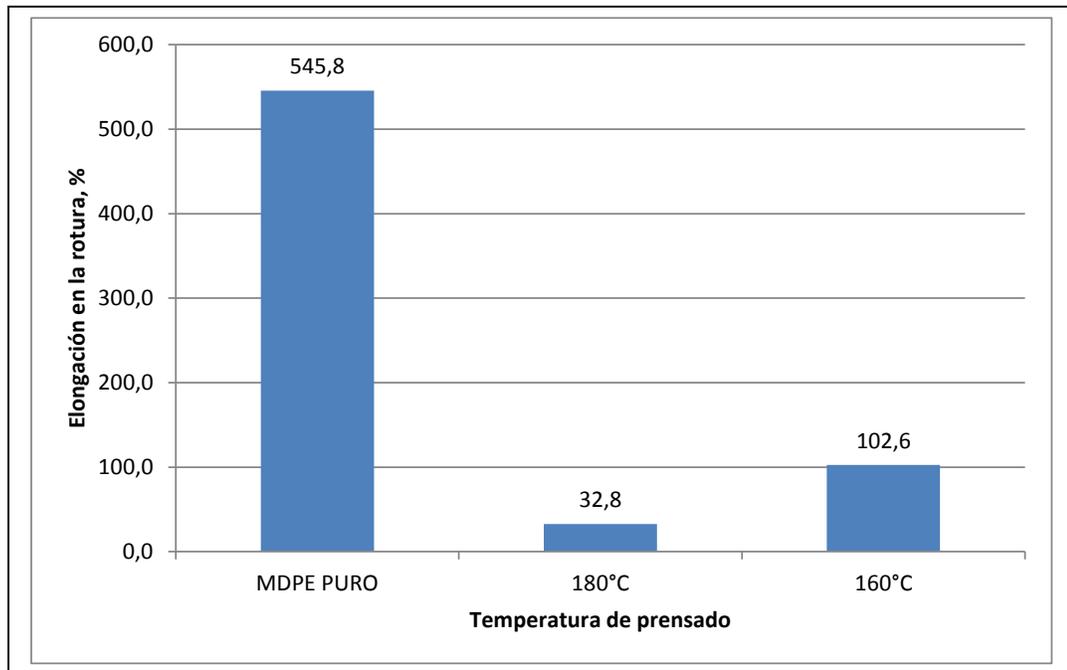
**Figura 34. Elongación en la rotura versus temperatura de procesamiento.**



**Figura 35. Esfuerzo máximo versus temperatura de prensado.**



**Figura 36. Elongación en la rotura versus temperatura de prensado.**



El esfuerzo máximo no se ve afectado ni por la temperatura de procesamiento ni por la temperatura de prensado; sin embargo, en ambos casos se siguen obteniendo valores menores a la matriz pura. La elongación en la rotura es menor cuando se utilizan mayores temperaturas de procesamiento en fundido y mayores temperaturas de prensado, efecto que es más leve para el primer caso. Durante el proceso de mezclado en fundido la temperatura de 170°C programada en el equipo aumenta hasta 207°C debido a las fuerzas de roce que ejercen las muelas rotatorias. El oxígeno es bastante agresivo con los enlaces C – H del polietileno por lo que a las temperaturas de procesamiento, entre 200 y 300°C, se produce una reducción de su peso molecular debido al rompimiento de las moléculas poliméricas y a la formación de grupos que contienen oxígeno tales como hidroxilos, carbonilos, aldehídos y cetonas, en las cadenas de MDPE, lo que deteriora las propiedades mecánicas de la mezcla [19]. Adicionalmente, a las temperaturas de procesamiento y prensado que se utilizaron, es muy probable que los aditivos del neumático, tales como plastificantes, aceites, etc., se hayan degradado [36,37] (lo que se corrobora a partir de los olores que se generan cuando se procesan las mezclas), lo que produce que las partículas de NFU se vuelvan rígidas, reduciendo así su habilidad de elongación; esto facilita la desunión de las partículas de la matriz polimérica.

El manejo de algunas de las variables de operación del proceso de mezclado en fundido no permite una mejora considerable en la compatibilidad entre las 2 fases ni las propiedades mecánicas de las mezclas, por lo que la modificación química en la superficie de los materiales se considera como una posible alternativa.

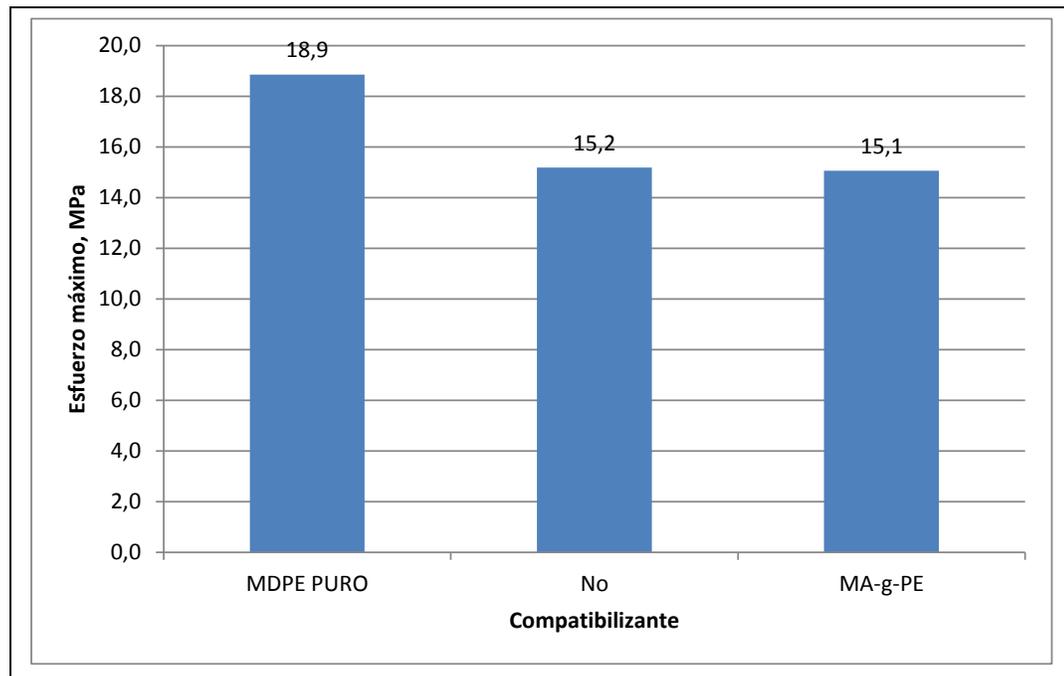
#### **4.2.4 Efecto de la adición de compatibilizante MA-g-PE**

En las Figuras 37 y 38 se muestra el efecto de la utilización de compatibilizante MA-g-PE sobre el esfuerzo máximo y la elongación en la rotura de los compósitos. Se utiliza el particulado de NFU tamaño Mesh 60.

Se observa que la elongación en la rotura de la mezcla compatibilizada aumenta levemente con respecto a la mezcla no compatibilizada, lo que incluso se encuentra dentro del intervalo de error, por lo que el efecto es poco considerable. Desde el punto de vista de las fuerzas electrostáticas, la superficie polar de las partículas de NFU es incompatible con el carácter apolar de la matriz termoplástica. Las moléculas del agente compatibilizante agregado son capaces de localizarse en la interface, de manera que logran desplazar a los polímeros incompatibles lejos uno del otro y evitan su contacto directo en la mezcla; la cadena principal de PE prefiere extenderse sobre el MDPE, mientras que los injertos de anhídrido maleico, de carácter polar, interactúan con la superficie de las partículas [19,27]. A esto se suma que los

compatibilizantes también son capaces de reducir la tensión superficial entre la matriz y la fase dispersa ya que, al ubicarse entre las 2 fases, evita la aglomeración de partículas [27], maximizando el área superficial de contacto. Tal efecto no se observa mayormente.

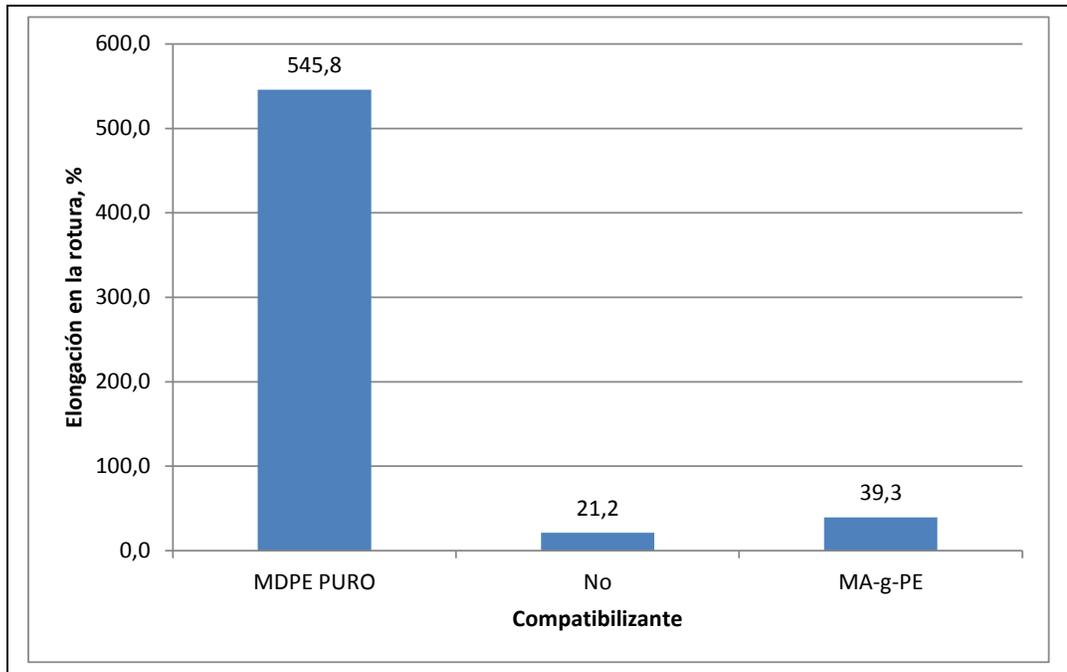
**Figura 37. Esfuerzo máximo del compuesto MDPE/NFU compatibilizado con MA-g-PE.**



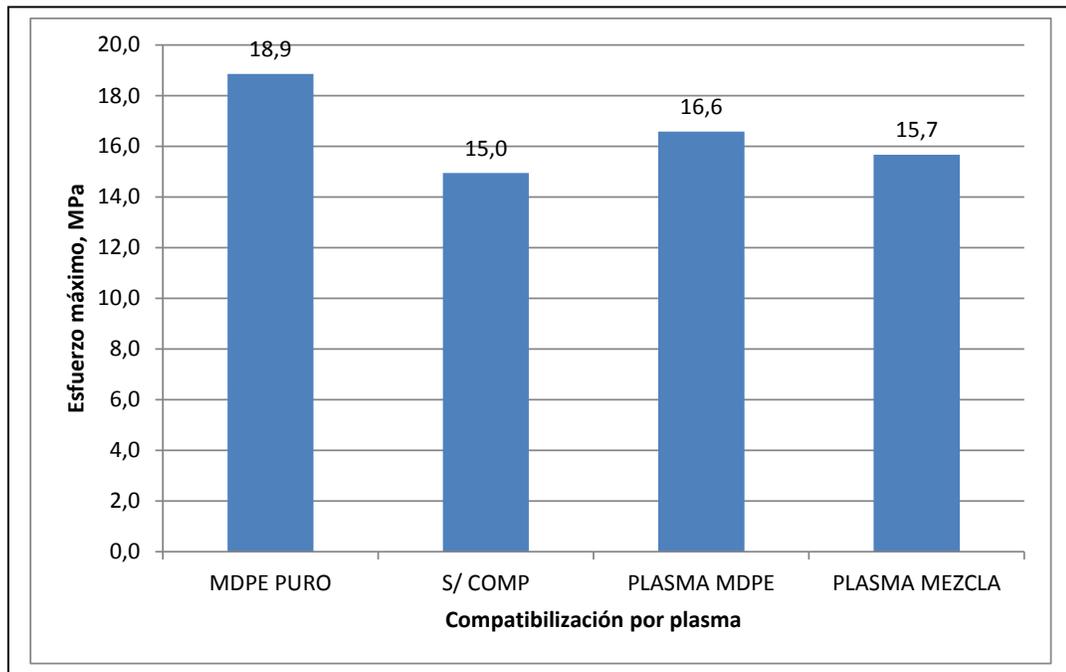
#### **4.2.5 Efecto de compatibilización con plasma de aire**

En una segunda estrategia para mejorar la compatibilidad, se someten a los pellets de MDPE a la acción de un plasma de aire. Se realiza el mismo procedimiento sobre una mezcla en fundido de MDPE y partículas de NFU, previamente peletizada. En las Figuras 39 y 40 se observan los resultados mecánicos obtenidos mediante esta estrategia. Se utiliza el particulado de NFU tamaño Mesh 60.

**Figura 38. Elongación en la rotura del compuesto MDPE/NFU compatibilizado con MA-g-PE.**

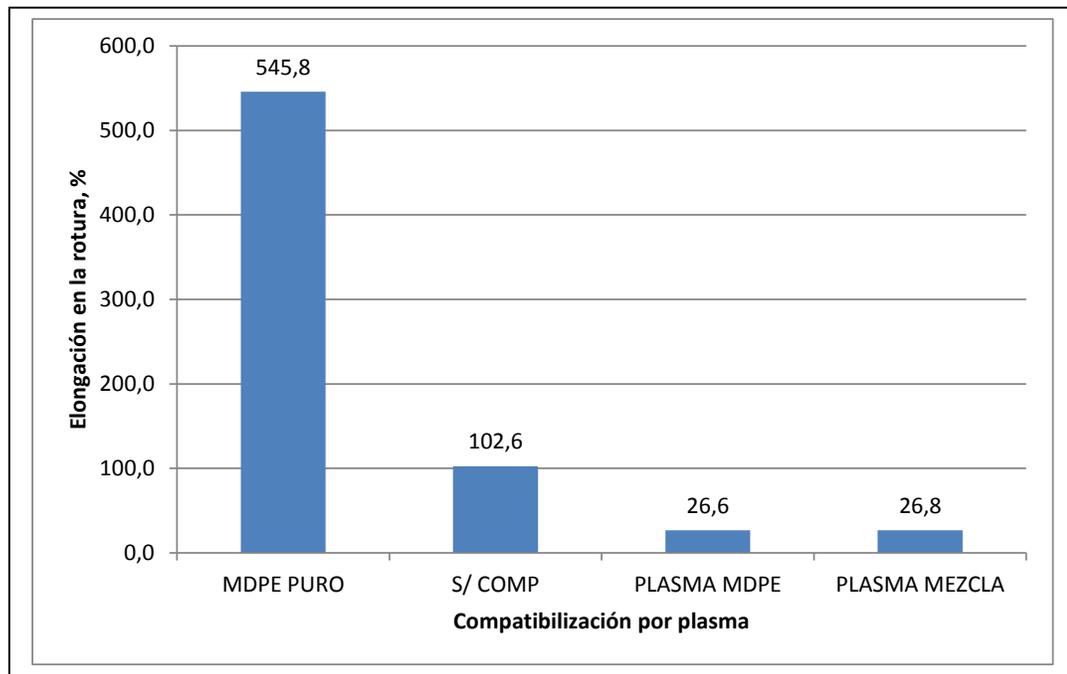


**Figura 39. Esfuerzo máximo del compuesto MDPE/NFU compatibilizado con plasma de aire.**



No se observa un efecto significativo del tratamiento mediante plasma sobre el esfuerzo máximo alcanzado. Sin embargo, el someter las mezclas o los pellets de MDPE a plasma de aire produce una disminución importante en la elongación en la rotura, con respecto a las mezclas sin un tratamiento de plasma.

**Figura 40. Elongación en la rotura del compuesto MDPE/NFU compatibilizado con plasma de aire.**

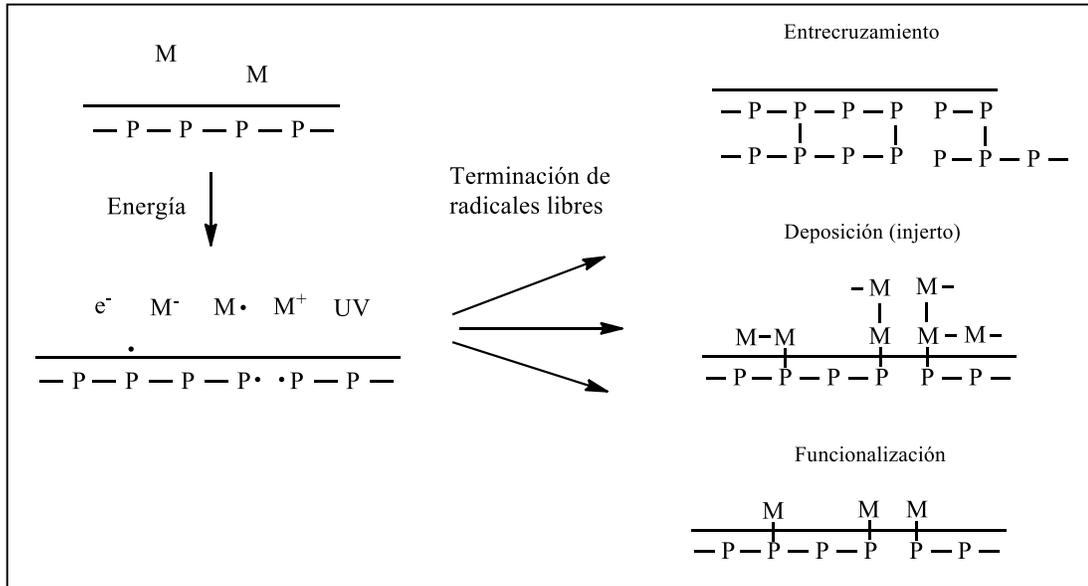


Las especies energéticas en un plasma de gas, producto de la excitación energética de sus átomos, incluyen iones, electrones, radicales, metaestables y fotones en el rango de longitud de onda corta UV. Las superficies en contacto con el plasma de gas son bombardeadas por estas especies energéticas y su energía se transfiere desde el plasma al sólido. Estas transferencias de energía se disipan dentro del sólido mediante una variedad de procesos físicos y químicos, tal como se muestra en la Figura 41, lo cual resulta en un tipo de modificación de superficie que reacciona con superficies en profundidades desde cientos de angstroms hasta 10  $\mu\text{m}$  [44].

El tratamiento del MDPE con plasma de aire permitiría promover la adhesión entre las fases ya que este asiste en la formación de grupos funcionales químicamente activos. La energía UV de onda corta es muy efectiva en el rompimiento de la mayoría de los enlaces orgánicos (C - C, C - C, C = C, C - O y C - N), lo cual permite romper moléculas de alto peso molecular y generar radicales. La segunda acción es llevada a cabo por las especies de oxígeno

creadas en el plasma ( $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3$ ,  $O$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ , electrones libres, ozono ionizado, oxígeno excitado), las cuales permiten la creación de grupos funcionales reactivos tales como grupos aminos, carbonilos, hidroxilos y carboxílicos [44]. El objetivo de esto es la creación de grupos polares en la superficie de los pellets de MDPE, los cuales presentan mayor compatibilidad y reactividad con la superficie también oxidada de las partículas de NFU.

**Figura 41. Efecto del plasma sobre polímeros.**



Someter una mezcla ya hecha permite lograr una compatibilización in situ. El rompimiento de las cadenas de MDPE y de cauchos genera radicales libres que se pueden recombinar entre sí para generar un entrecruzamiento en la interfase entre ambos componentes [18].

La disminución en la compatibilidad cuando se expone a la mezcla se puede deber a que en presencia de aire los radicales libres reaccionan con especies de oxígeno y la superficie no sólo se entrecruza sino que también se oxida, generándose grupos polares en ella y una disminución de sus propiedades mecánicas [18]. Esto se agrava considerando que se utilizó el equipo a una intensidad alta. Adicionalmente, el tratamiento por plasma es superficial, por lo que su efecto dependerá de la superficie de pellet expuesta. Es muy probable que el tamaño de los pellets no haya sido el adecuado.

## 5. CONCLUSIONES

### 5.1 Pirolisis

- La descomposición total del NFU se logra en tiempos menores a 1 minuto y la degradación térmica es completa sólo a temperaturas mayores a 450°C, para las cuales el producto que se obtiene en mayor abundancia corresponde a ceras, con rendimientos máxicos del orden de 42 a 46%p/p, cuya formación se ve favorecida a temperaturas menores a 600°C, asociada a reacciones secundarias que generan compuestos aromáticos y poliaromáticos.
- Los gases obtenidos presentan máximo rendimiento a altas temperaturas, con un valor de 32,1%p/p cuando la reacción se hace a 700°C; son abundantes en compuestos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>, identificándose como compuestos predominantes el isobuteno, 3-metil-1-buteno y 2-metilbutano, producto de la degradación de NR.
- La temperatura produce un efecto significativo sobre el rendimiento de los productos de pirolisis sólo por sobre los 600°C, caso para el cual aumenta la formación de productos gaseosos y líquidos y disminuye la de ceras, aumentando la generación de compuestos gaseosos C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> y disminuyendo la producción de compuestos C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>.
- No se observa efecto del tamaño de partícula ni del catalizador, tanto en una estrategia in situ como en fase gaseosa, sobre el rendimiento de los productos de pirolisis ni la composición del producto gaseoso. El catalizador tampoco afecta la temperatura de inicio de la pirolisis. Sólo a muy altas temperaturas un menor flujo de nitrógeno disminuye el rendimiento de ceras y aumenta el de líquidos.

### 5.2 Reciclaje Secundario

- Un contenido de NFU mayor al 10%p/p y un mayor tamaño de partícula disminuyen considerablemente las propiedades mecánicas de los compósitos NFU/MDPE, lo cual se asocia a la baja compatibilidad entre ambas fases. La temperatura de procesamiento y de prensado, y la adición de compatibilizante permite mejorar la compatibilidad entre ambas fases, pero de manera leve. El tratamiento por plasma de aire disminuye la compatibilidad, muy seguramente por la oxidación de la superficie tratada.
- Solamente un control sobre el tamaño de partícula permite obtener propiedades mecánicas adecuadas. Un particulado de NFU con

tamaños menores a 104  $\mu\text{m}$  permite obtener propiedades mecánicas de la mezcla que se comparan con las del MDPE puro, pero esto no resulta factible económicamente dados los altos costos de trituración y el bajo rendimiento en peso de la tamización.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Olazar, M., Arabiourrutia, M., López, G., Aguado, R., & Bilbao, J. Effect of acid catalysts on scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2): 199–204. 2008.
- [2] Dũng, N. A., Wongkasemjit, S., & Jitkarnka, S. Effects of pyrolysis temperature and Pt-loaded catalysts on polar-aromatic content in tire-derived oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2): 300–307. 2009.
- [3] Revista técnicos mineros. Proveedores, Minería y Negocios. [en línea]. <[http://www.revistatecnicosmineros.com/index.php?option=com\\_content&view=article&id=9669:un-mercado-que-marcha-sobre-ruedas-&catid=17:noticias](http://www.revistatecnicosmineros.com/index.php?option=com_content&view=article&id=9669:un-mercado-que-marcha-sobre-ruedas-&catid=17:noticias)>. [consulta: 11 de Febrero de 2013].
- [4] Bridgestone Corporation. [en línea]. <<http://www.bridgestone.com>>. [consulta: 11 de Febrero de 2013].
- [5] Codelco. [en línea]. <[www.codelco.cl](http://www.codelco.cl)>. [consulta: 6 de Junio de 2012].
- [6] Pilar Casas Carné. Study of compatibilization methods for High Density Polyethylene and Ground Tyre Rubber: Exploring new routes to recycle scrap tyres. Tesis (Doctorado en Ingeniería Civil Química). Barcelona. University of Catalonia. 2009. 141p.
- [7] George Odian. Principles of Polymerization. 4ª Edición. New York, USA. John Wiley & Sons, Inc. 2004. 812p.
- [8] J.E. Mark, B. Erman, F. Eirich, Science and Technology of Rubber, 2nd Edition, Academic Press, San Diego, 1994.
- [9] Suat Ucar, Selhan Karagoz, Ahmet R. Ozkan, Jale Yanik. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. *Fuel*. (84): 1884-1892. 2005.
- [10] Williams, P. T., & Brindle, A. J. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. (67): 143–164. 2003.
- [11] El Mercurio Online. Innovación: Chile reciclará neumáticos fuera de uso. [en línea]. <[www.edicionesespeciales.elmercurio.com/destacadas/detalle/index.asp?idnoticia=0121062009021X0040010](http://www.edicionesespeciales.elmercurio.com/destacadas/detalle/index.asp?idnoticia=0121062009021X0040010)>. [consulta: 3 de Mayo de 2012].
- [12] Cámara de la Industria del Neumático de Chile S.A. Quienes Somos. Seguridad, Información y Medioambiente. [en línea]. <<http://www.cinc.cl/>>. [consulta: 3 de Mayo de 2012].
- [13] La Tercera. Neumáticos para camiones mineros son más caros que un Porsche o un condominio en Miami. [en línea]. <[latercera.com/noticia/negocios/bloomberg-news/2011/07/874-376575-9-neumaticos-para-camiones-mineros-son-mas-caros-que-un-porsche-o-un-condominio-en.shtml](http://latercera.com/noticia/negocios/bloomberg-news/2011/07/874-376575-9-neumaticos-para-camiones-mineros-son-mas-caros-que-un-porsche-o-un-condominio-en.shtml)>. [consulta: 3 de Mayo de 2012].
- [14] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*. (36): 103-129. 2010.

- [15] Sienkiewicz, M., Kucinska-Lipka, J., Janik, H., & Balas, A. Progress in used tyres management in the European Union: a review. *Waste management* (New York, N.Y.), 32(10): 1742–51. 2012.
- [16] Myhre M., MacKillop D.A. *Rubber Chem Technol.* 75(3):429. 2002.
- [17] John Scheirs. A guide to polymeric geomembranes. 1ª Edición. Inglaterra. John Wiley and Sons, Ltd. 2009. 572p.
- [18] Sonnier, R., Leroy, E., Clerc, L., Bergeret, a., & Lopez-Cuesta, J. M. Compatibilisation of polyethylene/ground tyre rubber blends by  $\gamma$  irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 91(10): 2375–2379. 2006.
- [19] Punnarak, P., Tantayanon, S., & Tangpasuthadol, V. Dynamic vulcanization of reclaimed tire rubber and high density polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12): 3456–3462. 2006.
- [20] Lee, S., H.; Balasubramanian, M.; Kim, J., K. Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/Polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science* 106: 3209-3219. 2007.
- [21] Sonnier, R., Leroy, E., Clerc, L., Bergeret, a., Lopez-Cuesta, J.-M., Bretelle, a.-S., & Ienny, P. Compatibilizing thermoplastic/ground tyre rubber powder blends: Efficiency and limits. *Polymer Testing*, 27(7): 901–907. 2008.
- [22] Muratoglu, O. K.; Argon, A., S.; Cohen, R., E. Toughening Mechanism of Rubber-modified polyamides. *Polymer* 36: 921-930. 1995.
- [23] Wong, S. C.; Mai, Y. W. Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6,6/polypropylene blends: 1. Structure-property relationships. *Polymer* 40: 1553-1566. 1999.
- [24] Oliphant, K.; Baker, W. E. The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends. *Polymer Engineering and Science* 33: 166. 1993.
- [25] Liu, H., S.; Richard, C., P.; Mead, J., L. Development of Novel Applications for using recycled rubber in thermoplastics. Chelsea Center for Recycling and Economical Development Technical Research Program. 2000.
- [26] Sonnier, R., Leroy, E., Clerc, L., Bergeret, a., & Lopez-Cuesta, J. M. Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties. *Polymer Testing*, 26(2): 274–281. 2007.
- [27] Manh Hieu Nguyen. Compatibilization of rubber/polyethylene blends. Tesis (Doctorado en Ingeniería Civil Química). Luleå, Suecia. 2008.
- [28] Rajalingam P., Sharpe J., Baker W.E. *Rubber Chem Technol* 66(4):664. 1993.
- [29] Naskar A.K., De S.K., Bhowmick A.K. *J Appl Polym Science.* 84(2):370. 2002.
- [30] Tolstov A., Grigoryeva O., Fainleib A., Danilenko I., Spanoudaki A., Pissis P., Grenet J. *Macromol Symp.* 254(1):226. 2007.
- [31] M.F. Laresgoiti, B.M. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M.A. Cabrero, M.J. Chomón. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* (71): 917-934. 2004.
- [32] C. L. Beyler, M. H. Hirschler. Thermal Decomposition of Polymers. En *Handbook of Fire Protection Engineering.* 3º Edición. Massachusetts, USA. Editorial Staff. 2002. pp 1-110 - 1-131.

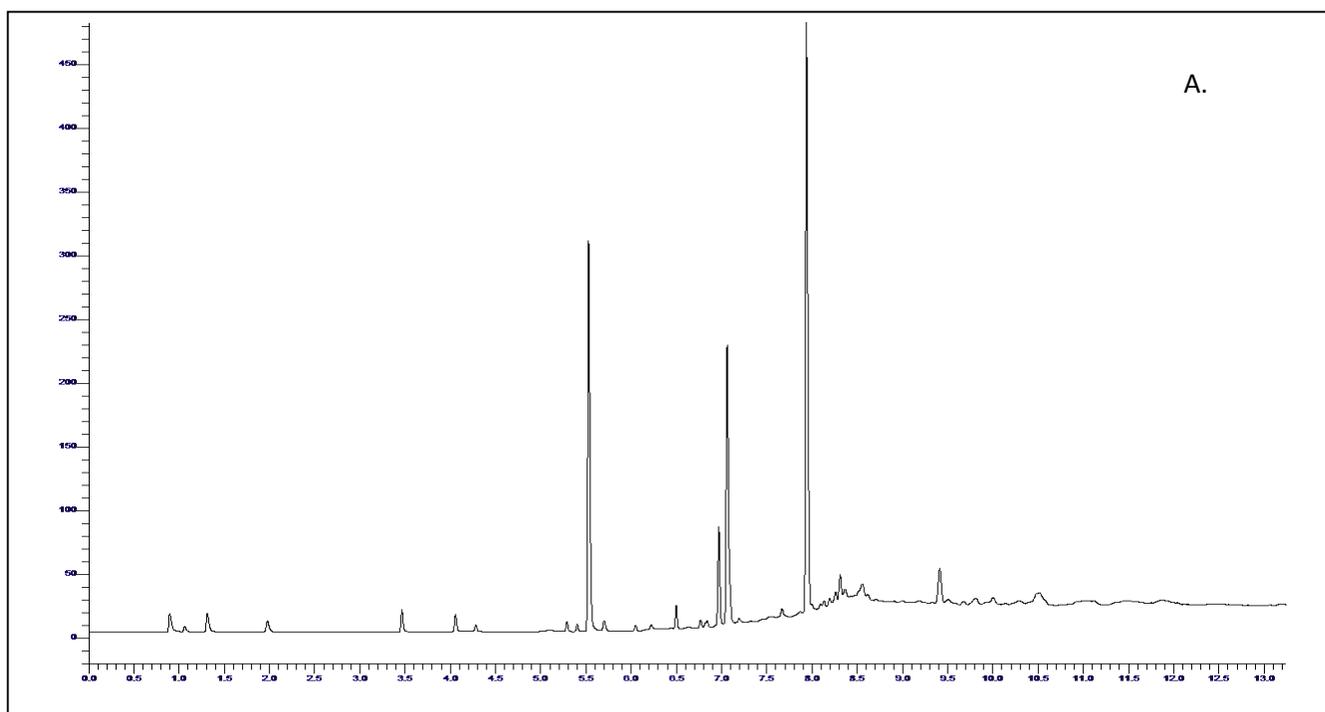
- [33] F. Chen, J. Qian. Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene. *Fuel* 81: 2071-2077. 2002.
- [34] The Dow Chemical Company. *Plásticos Básicos. Guía de productos y soluciones.* Brasil. 2010.
- [35] Islam, M. R., Haniu, H., & Fardoushi, J. Pyrolysis kinetics behavior of solid tire wastes available in Bangladesh. *Waste management (New York, N.Y.)*, 29(2): 668–77. 2009.
- [36] Seidelt, S., Müller-Hagedorn, M., & Bockhorn, H. Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75(1): 11–18. 2006.
- [37] Fernández-Berridi, M. J., González, N., Mugica, A., & Bernicot, C. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta*, 444(1): 65–70. 2006.
- [38] Qu, W., Zhou, Q., Wang, Y.-Z., Zhang, J., Lan, W.-W., Wu, Y.-H., Yang, J.-W., et al. Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities. *Polymer Degradation and Stability*, 91(10): 2389–2395. 2006.
- [39] Shah, J., Jan, M. R., & Mabood, F. Recovery of value-added products from the catalytic pyrolysis of waste tyre. *Energy Conversion and Management*, 50(4): 991–994. 2009.
- [40] Boxiong, S., Chunfei, W., Cai, L., Binbin, G., & Rui, W. Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2): 243–249. 2007.
- [41] Material Safety Data Sheet. Naphthalene, Scintillation Grade, 99+%. [en línea]. <<http://avogadro.chem.iastate.edu/MSDS/naphthalene.htm>>. [consulta: 23 de Febrero de 2013].
- [42] Baodong Wang. Zeolite deactivation during hydrocarbon reactions: characterisation of coke precursors and acidity, product distribution. Tesis (Doctorado en Ingeniería Civil Química). London. University College London. 2007. 193p.
- [43] Manchón-Vizuete, E., Mañas-García, A., Nadal Gisbert, A., Fernández-González, C., Gómez-Serrano, V. Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 67(1): 35–41. 2004.
- [44] AST Products Inc. Plasma Applications. [en línea]. <<http://www.astp.com/plasma-equipment/applications>>. [consulta: 3 de Marzo de 2013].

## 7. ANEXOS

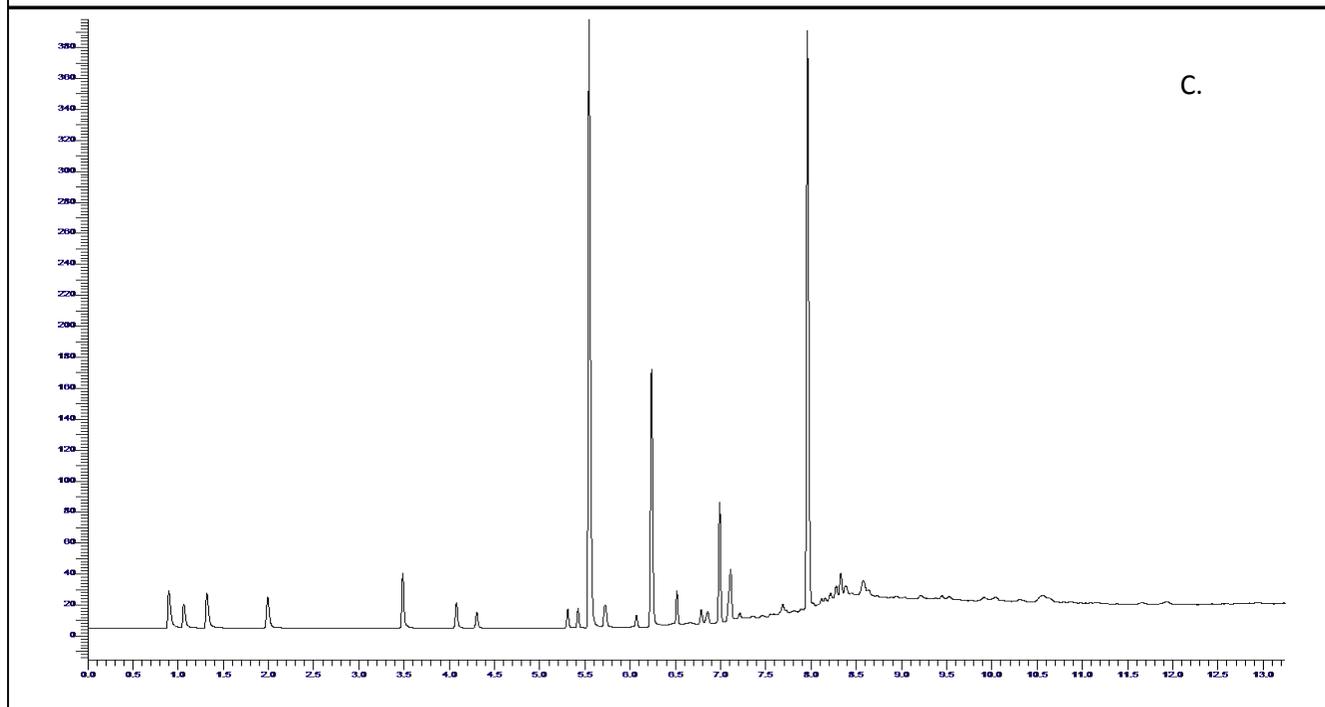
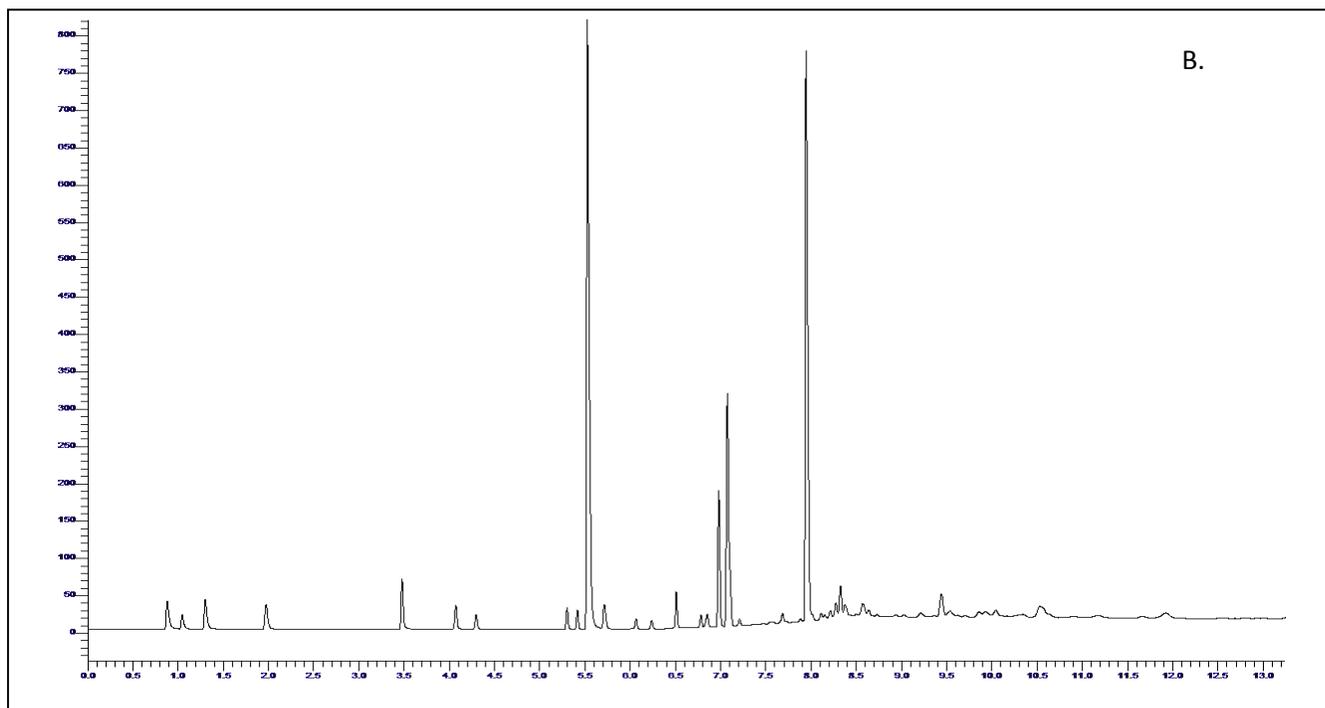
### Anexo A: Cromatogramas de muestras gaseosas productos de pirolisis

En las Figuras 41 a 44 se exponen los cromatogramas de las muestras de productos gaseosos de pirolisis obtenidos a distintas condiciones de operación.

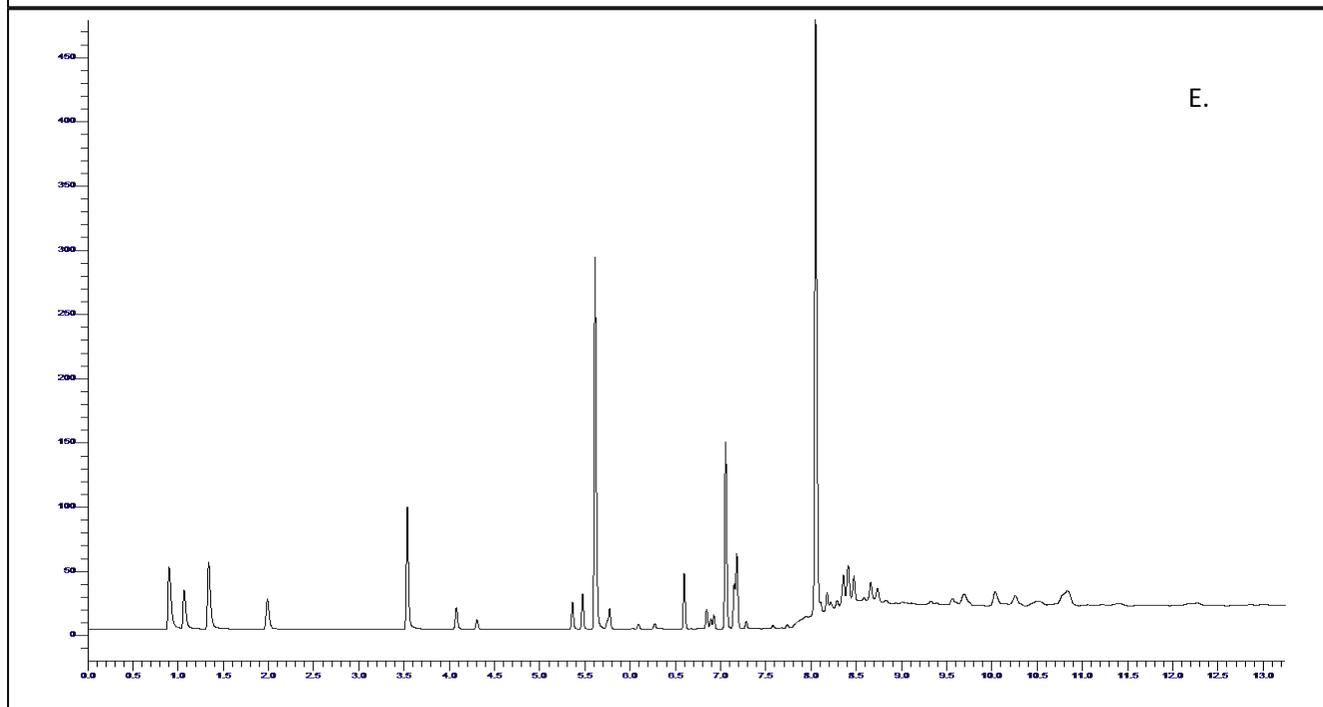
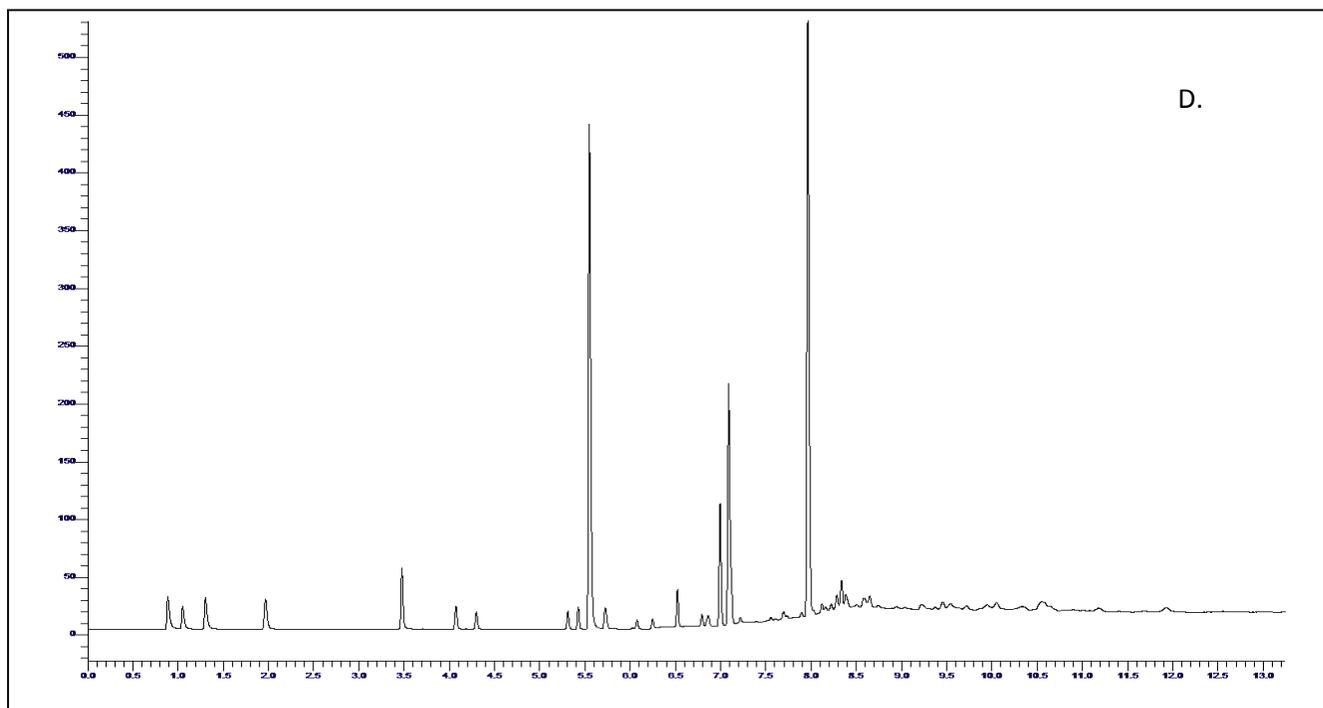
**Figura 42. Cromatograma de productos gaseosos para distintas temperaturas de pirolisis. A. 350°C, B. 400°C, C. 450°C, D. 480°C, E. 600°C, F. 700°C.**



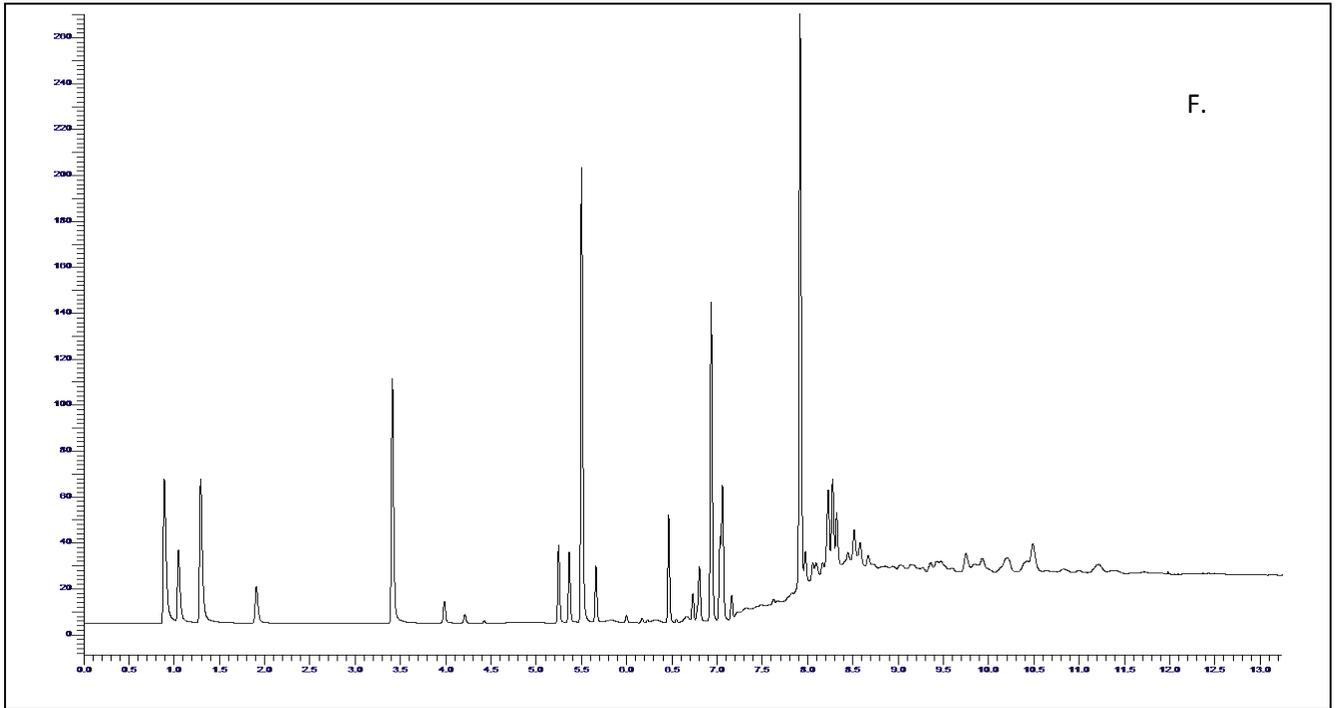
**Figura 42 (cont.). Cromatograma de productos gaseosos para distintas temperaturas de pirólisis. A. 350°C, B. 400°C, C. 450°C, D. 480°C, E. 600°C, F. 700°C.**



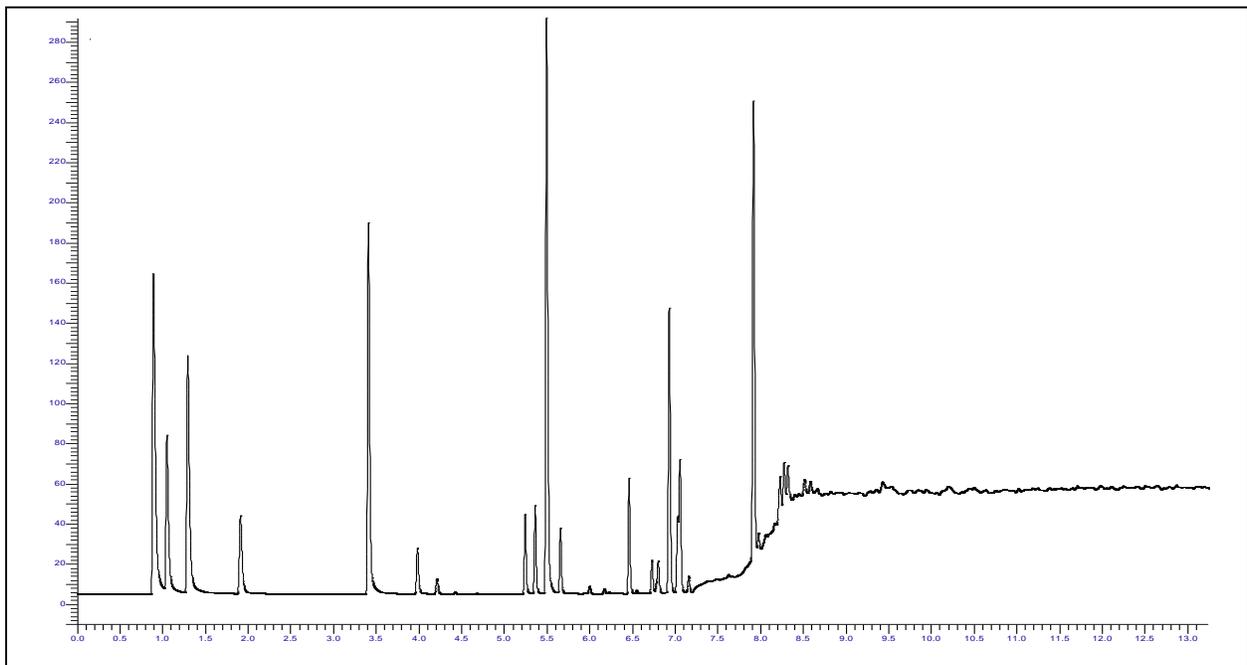
**Figura 42 (cont.). Cromatograma de productos gaseosos para distintas temperaturas de pirolisis. A. 350°C, B. 400°C, C. 450°C, D. 480°C, E. 600°C, F. 700°C.**



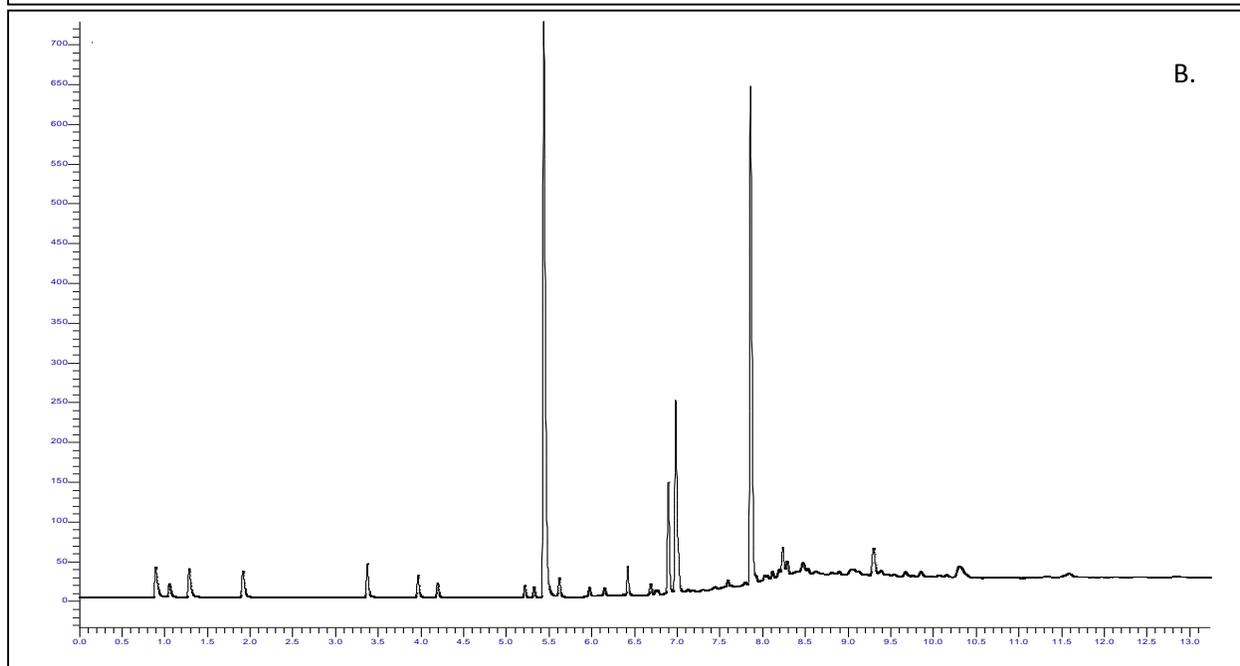
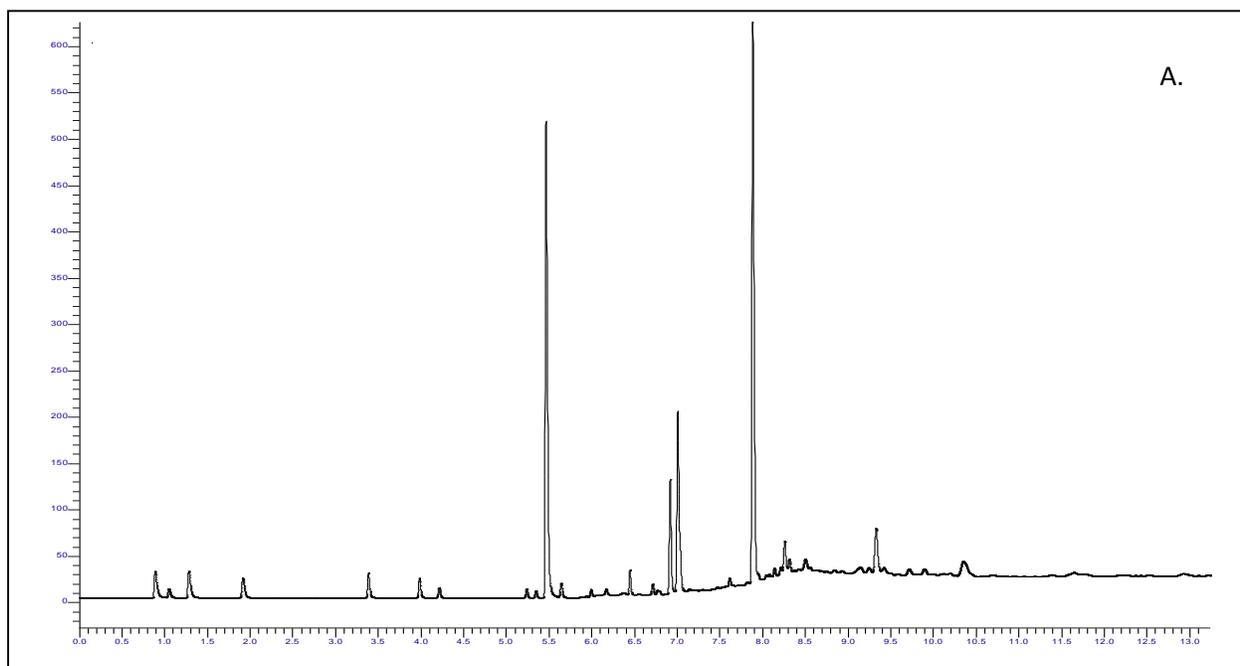
**Figura 41 (cont.). Cromatograma de productos gaseosos para distintas temperaturas de pirólisis. A. 350°C, B. 400°C, C. 450°C, D. 480°C, E. 600°C, F. 700°C.**



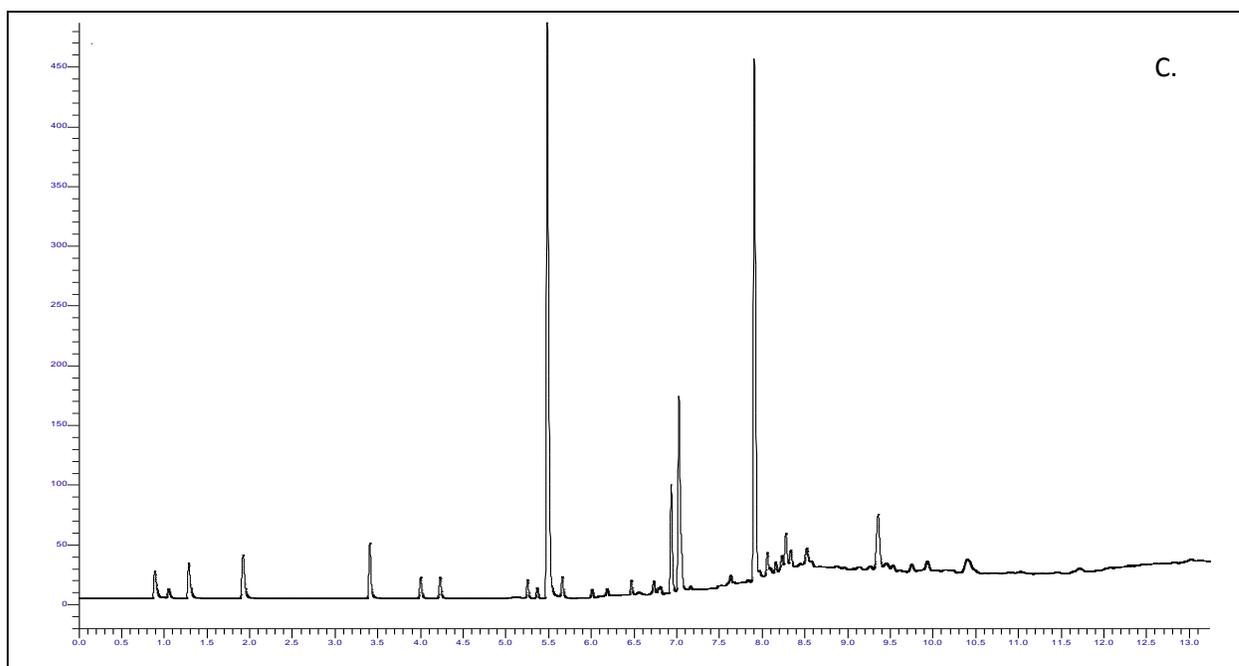
**Figura 43. Cromatograma de productos gaseosos para bajo flujo de nitrógeno y reacción a 700°C.**



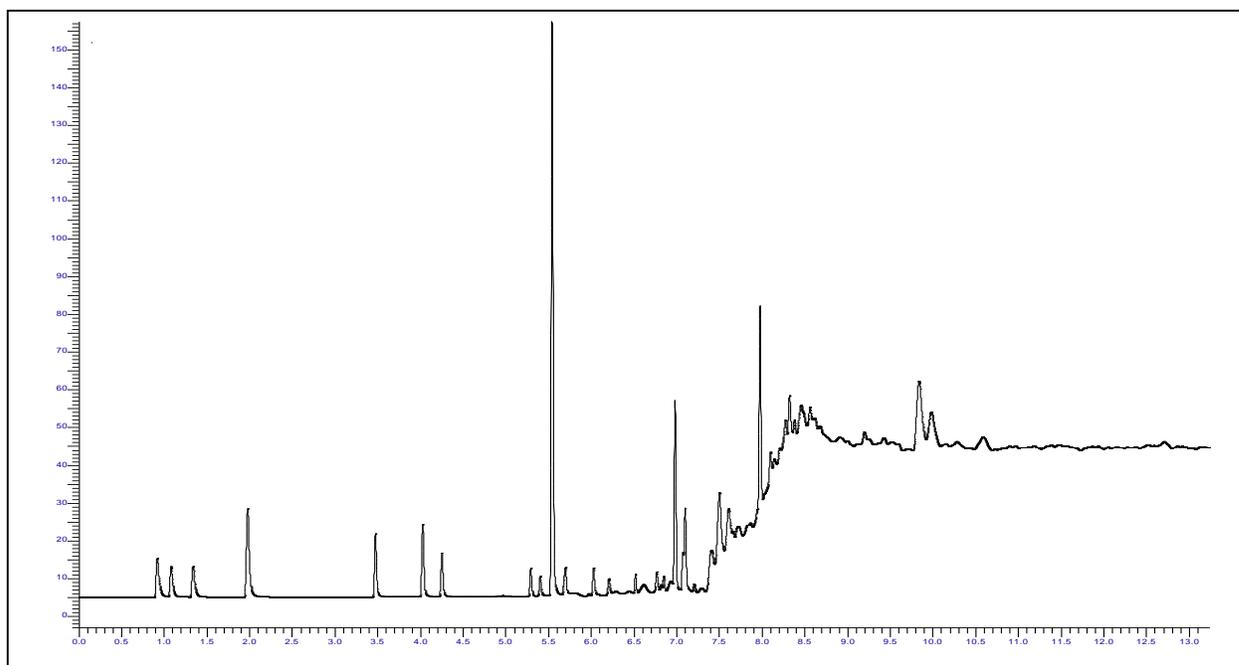
**Figura 44. Cromatograma de productos gaseosos para distintas razones masa catalizador/masa NFU en catalización in situ. . A. 0,1, B. 0,2, C. 0,75.**



**Figura 44 (cont.). Cromatograma de productos gaseosos para distintas razones masa catalizador/masa NFU en catalización in situ. A. 0,1, B. 0,2, C. 0,75.**



**Figura 45. Cromatograma de productos gaseosos para catalización en fase gaseosa.**



**Figura 46. Cromatograma de productos gaseosos para tamaño de partícula 2.**

