

Proceso de Desvulcanización de Residuos de Caucho Mediante Solventes No Polares y Derivados Ácidos de Compuestos Sulfurados

G. A. Torres Ávalos^{#1}, L. C. López Ureta^{*2}, E. Martínez Orozco^{&3}

[#]Tecnológico Nacional de México: Departamento de Ingeniería Civil, Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez, Unidad Académica Lagos de Moreno, Jalisco, México

^{*}Tecnológico Nacional de México: Departamento de Ingeniería Industrial, Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez, Unidad Académica Zapopan, Jalisco, México

[&]Tecnológico Nacional de México: Departamento de Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez, Unidad Académica Arandas, Jalisco, México

¹gerardo.torres@lagos.tecmm.edu.mx, ²luzcecilia@zapopan.tecmm.edu.mx,

³edgardo.martinez@arandas.tecmm.edu.mx

Resumen— La industria hulera está compuesta por tres principales sectores productivos: i) Hule natural y sintético, ii) Neumáticos y iii) Productos de hule. El segmento de los neumáticos representa alrededor de tres cuartas partes del total del uso del hule y constituye, por lo tanto, un indicador clave del comportamiento de la industria. En el presente artículo se describen una serie de reacciones químicas y procesos mediante los cuales es posible realizar un proceso de desvulcanizado de residuos de caucho. En dicho proceso se hacen reaccionar partículas previamente molidas de caucho con un ácido que presente azufre en su estructura tal y cómo el ácido tioglicólico en un solvente orgánico no polar tal como el benceno, todo esto en forma de suspensión en un lecho controlado a reflujo a temperatura constante durante periodos de tiempo que varían según la degradación deseada del caucho.

Palabras clave— caucho, degradación ácida, hule, neumático, vulcanizado.

I. INTRODUCCIÓN

El reciclaje de llantas usadas, es una alternativa factible dentro del marco social y económico, a partir de pequeñas organizaciones que ven en este proceso, una oportunidad para solucionar parcialmente la contaminación ambiental (calidad del aire) de la capital del país; también se visualiza una oportunidad de construir tejido social por parte de las Universidades, al tener cercanía con los actores involucrados en el proceso de disposición de los residuos a transformar, los cuales en su mayoría son personas dedicadas a la venta de estos materiales desechados, algunos para ganar el sustento de su familia [1].

Los neumáticos han sido diseñados para resistir condiciones mecánicas y meteorológicas duras (resistencia al ozono, luz y bacterias) lo que los hace prácticamente indestructibles por el paso del tiempo y presentan una alta capacidad calorífica, que dificulta su extinción en caso de incendio. Además, los neumáticos enteros limitan, por su forma y tamaño, la rehabilitación del vertedero al ser difícilmente compactables y son refugio ideal de insectos y roedores y acumulan gases y lixiviados. La fabricación de neumáticos es un proceso complejo que engloba el consumo

de materias primas procedentes de fuentes no renovables, caucho sintético, acero, agua y que requiere elevadas cantidades de energía en su fabricación. En el proceso productivo se generan altas emisiones y se requiere de inversiones en medidas preventivas y correctoras [2].

El tamaño del mercado mundial del caucho se situó en 40 770 millones de USD en 2019 y se prevé que alcance los 51 210 millones de USD en 2027, con una tasa de crecimiento anual compuesto previsto del 5.3%. La resistencia al calor y a la abrasión hacen del caucho una materia prima muy útil y valiosa en diversas industrias. Se utiliza principalmente en la fabricación de productos como neumáticos, tubos de basura, adhesivos, mangueras, juntas y revestimientos de rollos. Se utiliza principalmente en la fabricación de neumáticos debido a sus fuertes propiedades, como la resistencia al desgarro y la tenacidad. También funciona en condiciones de baja temperatura. Es un material perfecto para la fabricación de neumáticos y, por lo tanto, representa más del 40 % de la participación en la composición total del neumático [3].

En los procesos de desvulcanización de caucho que se emplean actualmente, se añade aceite y un agente de recuperación al polvo de caucho regenerado, mismo que se somete a altas temperaturas y presión por largos periodos de tiempo. Posteriormente, el caucho suele requerir un post-tratamiento mecánico. El caucho recuperado tiene propiedades alteradas y no es apto para ser empleado en la fabricación de neumáticos. Por lo anterior, se ha buscado desarrollar procesos de desvulcanización que faciliten el proceso y a partir de los cuales no se degraden las propiedades del caucho, permitiendo ampliar las posibilidades de uso del caucho reciclado [4].

El proceso de reciclaje comúnmente comprende una etapa de trituración después de la cual, se busca emplear el caucho para la manufactura de productos que no requieren vulcanización al ser este proceso muy costoso y difícil ya que requiere la desvinculación de las moléculas de azufre de las moléculas de caucho, para después poder formar nuevos enlaces entrecruzados [5].

Se ha observado que, para desvincular los enlaces de azufre, conviene que dicho compuesto contenga el grupo HS- en su estructura. Un ejemplo de este tipo de compuestos serían los tioglicolatos o ácidos tioglicólicos como lo propone Kinoshita [6]. Sin embargo, el transporte de dicho compuesto hasta las moléculas del caucho se ve obstaculizado por las ramificaciones del polímero. Es por lo anterior que se ha propuesto el uso de aceites, los cuales tienden a hinchar la superficie del caucho, aumentando los choques entre las moléculas reactivas que contienen el grupo mencionado y facilitando así el proceso de desvulcanización. En este tipo de procesos de hinchamiento del caucho se emplean agentes desvulcanizadores con un aceite para facilitar su aplicación [6-7].

Otros casos conocidos de desvulcanización es la termólisis de neumáticos, caucho natural y caucho de estireno-butadieno que se llevan a cabo en agua subcrítica y supercrítica utilizando un reactor tubular por lotes ajustable independiente de temperatura y presión [8]. Resultando aceite y otros compuestos de interés económico, pero en este caso se prefiere utilizar medios de reacción relativamente suaves.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se eligieron las partículas de caucho de molienda entre 0.1 y 3 mm de diámetro efectivo según las técnicas granulométricas descritas por Bonifácio y col. [9].

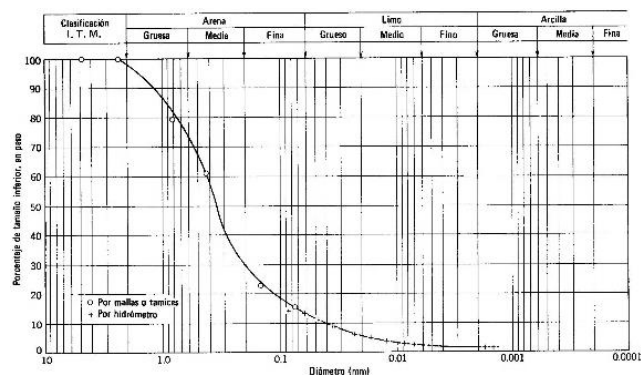


Fig. 1. Diagrama utilizado para la elección del tamaño de partícula con técnicas granulométricas.

Se utilizó de benceno grado reactivo 99+% de pureza junto con ácido tioglicólico 98% de pureza, ambos de Sigma Aldrich en las reacciones donde se pudo observar degradación del caucho.

Se montó un equipo para las reacciones químicas a reflujo tal y como se muestra en la Figura 2.

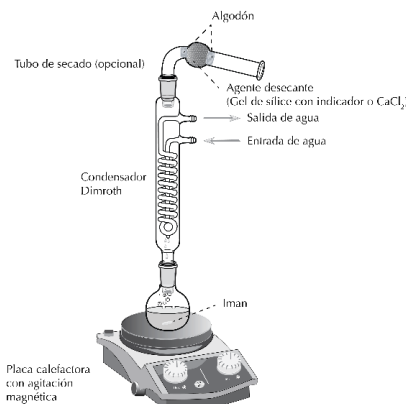


Fig. 2. Equipo de reflujo utilizado para la desvulcanización del caucho.

Se realizaron varias pruebas para tratar de establecer los medios de la reacción que fueran apropiados para poder descomponer el caucho. Entre estas se eligieron aquellas que tuvieran condiciones óptimas para romper enlaces disulfuro como las mencionadas por Mthembu y col. [10] que es el que se encuentra en mayor proporción en el caucho, tanto natural como sintético tal como se aprecia en la figura 3.

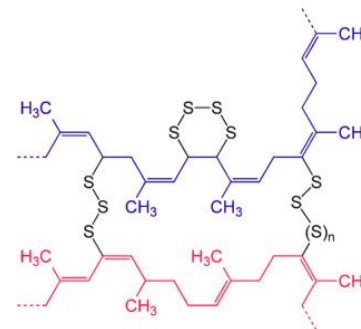


Fig. 3. Estructura molecular representativa del caucho vulcanizado.

Con toda la información de la literatura científica y en las patentes citadas se fueron acondicionando medios de reacción y por prueba y ensayo se llegó a los resultados mostrados en cada uno de los siguientes ensayos:

1) Se realizó un ensayo empleando cloruro de aluminio donde se trituraron 5.4 g de caucho vulcanizado hasta obtener un tamaño de partícula entre 0.1 y 3 mm de diámetro efectivo. A esta muestra de caucho, se le dio un tratamiento térmico con 50 mL de una solución acuosa de cloruro de aluminio hexahidratado al 5% a 90°C con reflujo durante 12 horas. No se observó ningún cambio a nivel macroscópico, lo que revela nula desvulcanización.

2) En el segundo ensayo se hizo empleando hidróxido de sodio donde se trituraron 6.2 g de caucho vulcanizado para un tamaño de partícula 0.1- 3 mm de diámetro efectivo. A esta muestra de caucho, se le dio un tratamiento térmico con 50 mL de una disolución al 10% de NaOH durante 12 horas a

90°C con reflujo. No se observó ningún cambio, lo que indica que no se logró desvulcanizar el caucho.

3) En un tercer ensayo se empleó cloruro de aluminio anhidro y xileno y se trituraron 5.8 g de caucho vulcanizado hasta obtener un tamaño de partícula entre 0.1 y 3 mm de diámetro efectivo. A esta muestra de caucho, se le dio un tratamiento con una solución al 5% de cloruro de anhidro en xileno. Se observó un cambio en la coloración de caucho, lo que indica un cambio en la superficie, pero no necesariamente la desvulcanización.

4) Se realizó un cuarto ensayo para observar el efecto del xileno y del aceite en el caucho vulcanizado. Se trituraron 6.45 g de caucho vulcanizado para obtener un tamaño de partícula 0.1-3 mm de diámetro efectivo. Esta muestra de caucho se mezcló en un matraz bola con una mezcla de xileno y aceite con agitación constante y reflujo a 60 °C. Después de las 12 horas del proceso, se observó un hinchamiento de las partículas de caucho. Dichas partículas fueron filtradas, lavadas con una mezcla de acetona-DMSO y secadas. Se detectó un incremento del 5% en la masa de las partículas de caucho.

5) En un quinto ensayo para observar el efecto del xileno, se trituraron 6.45 g de caucho vulcanizado hasta obtener un tamaño de partícula promedio entre 0.1 y 3 mm de diámetro efectivo. Esta muestra de caucho se mezcló en un matraz bola con xileno con agitación constante y reflujo a 60°C. Después de más de 2 semanas del proceso, se observó un hinchamiento de las partículas de caucho. Dichas partículas fueron filtradas, lavadas con una mezcla de acetona-DMSO y secadas. Se observó un incremento del 5% de masa de las partículas de caucho. Se llega a la conclusión de que la mezcla de xileno con aceite acelera el proceso de hinchamiento del caucho.

6) Se realizó un sexto ensayo empleando una mezcla de aceite, tolueno y cloruro de aluminio donde se trituraron 5.5 g de caucho vulcanizado hasta obtener un tamaño de partícula promedio entre 0.1 y 3 mm de diámetro efectivo. A esta muestra de caucho, se le dio un tratamiento térmico en un matraz bola de 500 mL con una mezcla de aceite y tolueno en una razón 1:1 y cloruro de aluminio anhidro durante 24 horas a 60°C. Después de 24 horas, se observa únicamente el hinchamiento del caucho, el cloruro de aluminio permanece en suspensión y no se disuelve en la mezcla, no se observaron indicios de desvulcanización.

7) El séptimo ensayo para observar el rompimiento de los enlaces S-S del caucho vulcanizado. Se colocaron 7.5 g de caucho vulcanizado triturado en un matraz bola de 500 mL, al que se le añadieron 35 g de una mezcla de aceite y tolueno en una razón 1:1 y 2 g de ácido alfa lipólico. La mezcla se sometió a un tratamiento térmico con reflujo a 60°C. Después de 48 horas, se observa que la mezcla se torna negra, indicando una ligera desvulcanización. El caucho obtenido es pesado y se observa que la masa permanece constante, lo que indica poco avance.

8) Se realizó un octavo ensayo para observar el rompimiento de los enlaces S-S del caucho vulcanizado

empleando un compuesto que contenga enlaces -SH. Se colocaron 5.8 g de caucho vulcanizado triturado junto con 35 mL de mezcla de aceite con xileno al 1:1 y 2 g de ácido tioglicólico en un tratamiento térmico con reflujo a 60°C. En este ensayo, se detectaron fuertes olores a azufre y poco avance en la reacción de vulcanización.

9) En un noveno ensayo para observar el rompimiento de los enlaces S-S del caucho vulcanizado empleando tioglicolato de potasio. Se emplearon 4.67 g de caucho vulcanizado triturado, mismos que fueron añadidos a un matraz bola de 500 mL junto con 50 mL de una mezcla 1:1 de aceite- tolueno y 0.5 g de tioglicolato de potasio en suspensión. La mezcla se sometió a un tratamiento térmico a 80°C con reflujo. Después de 48 horas de reacción, se observa un aumento en el contenido de partículas negras que oscurecen la suspensión. Se dejó enfriar la mezcla y se le añadieron 50 mL de acetona para disminuir la viscosidad de la mezcla. Se separaron las partículas por filtración y se pesó el caucho recuperado. La masa de las partículas recuperadas fue de alrededor de 0.659 g, lo que indica que se logró la desvulcanización de una buena cantidad del caucho.

10) Se realizó un décimo ensayo para observar la recuperación de caucho, se trituraron 5.37 g de caucho vulcanizado hasta obtener un tamaño de partícula de entre 0.1 y 3 mm de diámetro efectivo. Las partículas fueron añadidas a un matraz bola al cual se agregaron 50 mL de una mezcla 1:1 de aceite-tolueno y 0.987 g de una suspensión de tioglicolato de potasio. Se dejó reaccionar la mezcla durante 48 horas a una temperatura de 80°C con reflujo. Una vez terminado el proceso, se enfrió la mezcla, se añadieron 50 mL de acetona para disminuir la viscosidad y se separaron las partículas de caucho por filtración. La masa de las partículas recuperadas fue de alrededor de 0.959 gramos, lo que indica que se recuperó más de una sexta parte del caucho inicial.

11) Se realizó un décimo primer ensayo para observar la capacidad que tiene el caucho recuperado para absorber cobre. Se adicionaron 0.96 g de partículas del caucho recuperado a 20 mL de una disolución 0.01M de sulfato cúprico. Después de 20 h se determinó su concentración final por medio de espectrofotometría y una técnica en la que se emplea amonio para formar un complejo de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. La concentración final del sulfato cúprico se determinó mediante una curva de calibración realizada con anterioridad dando como resultado una concentración final del sulfato de cobre de 0.0849M, lo que demuestra que el caucho absorbió la mayor parte del cobre de la solución.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en cada ensayo se muestran en la Tabla 1, se puede demostrar gravimétricamente en el ensayo 10 y visualmente en el ensayo 11 que se ha encontrado una forma para degradar el caucho por métodos químicos, en los cuales es necesario el uso de un catalizador y el empleo de una mezcla aceite/solvente no polar.

TABLA I
CUADRO COMPARATIVO DE LOS DIVERSOS ENSAYOS REALIZADOS
PARA DESVULCANIZAR EL CAUCHO EN DONDE SE INDICAN LAS
CONDICIONES DE REACCIÓN Y LOS RESULTADOS

Ensayo	Condiciones	Resultado
1	AlCl ₃ 5%, 90°C	Ninguno
2	NaOH, 10% 90°C	Ninguno
3	AlCl ₃ al 5% Xileno, 90°C	Ninguno
4	C ₈ H ₁₀ -aceite mineral	Ninguno
5	C ₈ H ₁₀	Micropartículas después de 336 horas de reacción
6	Aceite, C ₇ H ₈ y AlCl ₃	Hinchamiento sin reacción química
7	Aceite- C ₇ H ₈ + C ₈ H ₁₄ O ₂ S ₂ 60°C	Ligera desvulcanización
8	C ₂ H ₄ O ₂ S, xileno y aceite	Ninguno
9	Tioglicólato de potasio, aceite-tolueno 80°C	Se observa desvulcanización

Es preciso mencionar que esta es la base para continuar con futuras investigaciones que permitan caracterizar los productos de una manera más precisa cómo por ejemplo con Técnicas SEM, Técnicas Espectroscópicas, etc. además de estudiar otras condiciones de reacción que quedaron fuera del alcance de esta investigación puesto que en cuanto se “inventó” el proceso de desvulcanizado se procedió a realizar el registro de la Propiedad Intelectual. Entre ellas podemos mencionar por ejemplo el uso de presiones elevadas para acelerar el proceso o el uso de otro tipo de catalizadores de la serie de compuestos con –HS.

IV. CONCLUSIÓN

Para el desarrollo de nuevas tecnologías como la presente es imprescindible realizar una parte experimental por ensayo y error para hacer un análisis posterior que ayude a determinar las condiciones de reacción, así como los reactivos y catalizadores necesarios para, como en nuestro caso desvulcanizar el caucho. Si bien el porcentaje de avance de la reacción de desvulcanización en estos ensayos fue bajo, se tienen las bases necesarias para que se incrementen los rendimientos al modificar variables del proceso como la presión y la temperatura de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Se hace un especial agradecimiento a la Dra. María Eugenia Amador Murguía, Directora de la Unidad Académica Lagos de Moreno del Instituto Tecnológico José Mario Molina Pasquel y Henríquez por el apoyo para la realización de este desarrollo tecnológico, así como al apoyo del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías CONAHCYT. A la empresa de fertilizantes orgánicos

LIXIUS, por compartir datos del manejo ecológico que le dan al cultivo de agave. Se agradece de manera especial al señor Abel Camarena, por dejar realizar esta investigación en sus terrenos de cultivo.

Además, un agradecimiento especial al Mtro. José Rodolfo Muñoz Reyes, Director Académico de UNIVA Lagos, quien apoyó para la escritura del artículo.

REFERENCIAS

- [1] C. Bohórquez Quintero, y M.A. Ballesteros Bejarano. “Reutilización y transformación de llantas usadas como alternativa de mitigación del problema de contaminación ambiental en Bogotá” Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia, Enero, 2016. Disponible en: https://ciencia.lasalle.edu.co/cgi/viewcontent.cgi?article=2428&context=administracion_de_empresas
- [2] R. Sánchez Juan, “Segunda vida de los neumáticos usados,” en *Química Viva*, 2012, 11(1), p. 24-39. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=86323612003>
- [3] (2020) Fortune Business Insight. Rubber Market Size Share COVID 19 Impact Analysis By Type Natural and Synthetic By Application (Tire, Non-Tire, Automotive, Footwear, Industrial Goods and Others) and Regional Forecast 2020-2027. Disponible en: [URL:https://www.fortunebusinessinsights.com/amp/industry-reports/rubber-market-101612](https://www.fortunebusinessinsights.com/amp/industry-reports/rubber-market-101612)
- [4] G. J. Peláez Arroyave, S. M. Velásquez Restrepo, D. H. Giraldo Vásquez. “Aplicaciones de caucho reciclado: Una revisión de la literatura,” en *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 2017, 27(2), p. 27-50. Disponible en: <https://doi.org/10.18359/rcin.2143>
- [5] G. A. Torres Avalos, “Desvulcanización del Caucho”, Patente MX20190015669, dic. 19, 2019. Disponible en: <https://vidoc.impi.gob.mx/visor?usr=SIGA&txp=SI&tdoc=E&id=MX/a/2019/015669>
- [6] K. Kinoshita. "Vulcanization accelerator for chloroprene rubber." U.S. Patent No. 4,395,349. 26 Jul. 1983.
- [7] S. Asadauskas [US]; A. Jukna [LT], “Devulcanizing agent for production of reclaim rubber powder”, (EP2909240B1 · 2016-09-14), 2016.
- [8] Li Q., Li F., Meng A., Tan Z., Zhang Y. “Thermolysis of scrap tire and rubber in sub/super-critical water,” in *Waste Management*, 2018, 71 , p. 311-319.
- [9] B. Cássia Maria, M. T. De Nóbrega, y H. Silveira. "Análisis granulométrico de un sistema pedológico en el municipio de tamboara-pr, Brasil: comparación de dos técnicas para la determinación," en *Revista Geográfica de América Central*, 2011, 2, p. 1-19. Disponible en <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=451744820597>
- [10] S. N. Mthembu, A. Sharma, F. Albericio, y B. G. Torre. “Breaking a Couple: Disulfide Reducing Agent,” En *ChemBioChem*, 2020, 21(14), p. 1947–1954). Wiley. <https://doi.org/10.1002/cbic.202000092>