

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PUCP

**ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE RECICLAJE DE LOS RESIDUOS
DE CAUCHO**

**Trabajo de investigación para obtener el grado de BACHILLER EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN INGENIERÍA MECÁNICA**

AUTOR:

Edison Jairo Lopez Tinoco

ASESOR:

Eliseo Benjamín Barriga Gamarra

Lima, diciembre, 2020

RESUMEN

Los cauchos son materiales que están formados por 10 o más componentes. Estos compuestos poseen propiedades únicas que los hacen adecuados en distintas aplicaciones donde se requieren resistencia a la corrosión química y propiedades elásticas. Por ello, se hacen insustituibles en la producción de neumáticos, mangueras, cables, fajas de transmisión, sellos, etc. Es debido a estas propiedades que el reciclaje de sus residuos presenta diversos retos.

El reciclado de estos materiales comienza por un proceso de reducción de tamaño y molienda, en el cual se obtienen partículas de caucho en tamaños que varían desde los milímetros hasta las micras. Para ello, se deben realizar diferentes procesos de molienda según el tamaño del residuo. Estos procesos se dividen en primario, secundario y terciario. Además, la molienda de caucho se puede realizar por diferentes métodos como son la molienda a temperatura ambiente y la molienda criogénica. En la molienda a temperatura ambiente, no se busca modificar la temperatura del residuo de caucho antes o durante el proceso de molienda; sin embargo, durante la molienda la temperatura de se puede elevar hasta los 130°C debido a las grandes fuerzas presentes en el proceso. La molienda criogénica, llamada así porque las temperaturas de los residuos del caucho se enfrían a temperaturas criogénicas para llevar al caucho a un estado vítreo. En ese estado, el caucho se vuelve un material frágil y facilita su molienda.

Uno de los métodos para la reutilización de los cauchos se realiza mediante el proceso de desvulcanización. La desvulcanización, como su nombre lo indica, es un proceso en el cual se logra romper los enlaces creados en la vulcanización para obtener un producto similar al material virgen antes de ser vulcanizado. Este caucho desvulcanizado se puede volver a vulcanizar de la misma forma que un material virgen; sin embargo, las propiedades mecánicas obtenidas en el producto final suelen ser menores. Existen diferentes métodos de desvulcanización: la química, la cual viene siendo aplicada desde hace algunas décadas; la desvulcanización ultrasónica o por microondas, las cuales presentan un resultado prometedor; y la desvulcanización biológica, la cual se encuentra en un estado de investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vi
INTRODUCCIÓN	vii
1 Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivos	3
Objetivo General.....	3
Objetivos Específicos.....	3
1.3 Metodología	3
1.4 Resultados esperados.....	4
2 Capítulo 2: Características, propiedades y clasificación de los cauchos	5
2.1 Composición química.....	5
2.1.1 Elastómero	5
2.1.2 Sistema de vulcanización.....	5
2.1.3 Sistema de rellenos y/o refuerzo	6
2.1.4 Otros aditivos	6
2.2 Tipos de los elastómeros	7
2.2.1 Elastómeros Termoestables	7
2.2.2 Elastómeros Termoplásticos	8
2.3 Propiedades Mecánicas de los elastómeros.....	10
2.3.1 Propiedades Estáticas.....	10
2.3.2 Propiedades dinámicas.....	14
3 Capítulo 3: Métodos de reciclado de desechos de caucho	15
3.1 Métodos de molienda de residuos de caucho	16
3.1.1 Molienda a temperatura ambiente.....	17

3.1.2	Molienda criogénica.....	18
3.2	Métodos de Desvulcanización del Caucho.....	21
3.2.1	Desvulcanización Química	21
3.2.2	Desvulcanización Ultrasónica.....	23
3.2.3	Desvulcanización por microondas	25
3.2.4	Desvulcanización Biológica.....	26
4	Capítulo 4: Tecnología en el proceso de molienda de caucho.....	29
4.1	Proceso primario	29
4.1.1	El <i>Cracker Mill</i>	29
4.1.2	El Molino de Martillos.....	30
4.1.3	Trituradoras de 4 ejes.....	31
4.1.4	Triturador de 2 ejes	32
4.2	Procesamiento Secundario	34
4.2.1	Maquina Granuladora o Molino de cuchillos	34
4.2.2	Granulador de rotor de dientes múltiples con cuchillas de alimentación	39
4.3	Proceso terciario.....	42
4.3.1	Molino Húmedo.....	42
4.3.2	Fresadora de polvo fino de caucho	42
5	CONCLUSIONES	44
	BIBLIOGRAFÍA	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Producción mundial de caucho del 2000-2004.	2
Figura 1.2. Consumo mundial de caucho del 2000-2004.	2
Figura 2.1. Estructura de un elastómero termoplástico.....	9
Figura 2.2. Curva de esfuerzo-deformación para una goma pura vulcanizada que muestra la diferencia de tensión entre la circunferencia interior A y exterior B de la prueba del anillo.....	11
Figura 2.3. Geometrías de los diferentes tipos de probetas.	13
Figura 2.4. Ensayo tipo T o pantalón. (A) Geometría de la muestra y dirección del corte. (B) Esquema de la muestra sujeta en la máquina de ensayo.	13
Figura 3.1. Esquema de una planta de procesamiento ambiental de desechos de neumáticos.	18
Figura 3.2. Micrografías SEM de caucho granulado obtenido mediante molienda a temperatura ambiente.....	18
Figura 3.3. Esquema de una planta criogénica de procesamiento de desechos de caucho.....	19
Figura 3.4. Micrografía SEM de caucho granulado obtenido por molienda criogénica.....	20
Figura 3.5. Representación esquemática del reactor coaxial (a), de tambor (b) y de barril ranurado (c).	25
Figura 3.6. Micrografías electrónicas de barrido del caucho natural. (A) Incubado sin hongos durante 250 días. (B) Incubado por <i>C. Subvermispora</i> por 200 días. (C) Incubado por <i>D. Squalens</i> por 200 días.	28
Figura 3.7. Evolución de los cambios en el contenido de azufre de las hojas NR durante el cultivo con <i>C. subvermispora</i> y <i>D. squalens</i>	28
Figura 4.1. Diseño típico de rodillo de <i>Cracker Mill</i>	29
Figura 4.2. Imágenes del <i>Cracker Mill</i> de Eldan Recycling.....	30
Figura 4.3. Molino de impacto Mikro Pulverizer.	31
Figura 4.4. Esquema de una trituradora de 4 ejes.	32
Figura 4.5. Esquema de una máquina trituradora de 2 ejes.	33
Figura 4.6. (a) Vista general de la máquina trituradora de caucho para la obtención de granulometría fina. (b) Vista de corte del mecanismo de trituración.	34
Figura 4.7. Sección de la cámara de corte de un granulador de termoplásticos.	37
Figura 4.11. Diferentes tipos de rotores de un molino de cuchillas.....	38

Figura 4.12. Granulador de cuchillas de múltiples dientes y ganchos de alimentación	40
Figura 4.13. Segmento de cuchilla de múltiples dientes.....	41
Figura 4.14. Gancho de alimentación del granulador.....	41
Figura 4.15. Máquina resadora de polvo fino de caucho.....	43



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Designación y composición de los elastómeros termoestables.	8
Tabla 2.2. Tipos de elastómeros termoplásticos.	10
Tabla 3.1. Enfoque del reciclaje de residuos de caucho.	15
Tabla 3.2. Etapas del proceso de molienda de los productos de desecho de caucho.	16
Tabla 3.3. Clasificación y aplicaciones del caucho en polvo.	17
Tabla 3.4. Comparación entre la molienda ambiental y criogénica.	20
Tabla 4.1. Tipos de granuladores según el diseño de corte.	36



INTRODUCCIÓN

La palabra caucho se origina de la palabra quechua *kawchu* (Baldoceña, 2014) que significa “lágrimas de árbol”. Este material se forma a través de una reacción química conocida como vulcanización. Desde el descubrimiento de este producto, las aplicaciones en las que se puede encontrar el caucho han ido aumentando considerablemente gracias a sus propiedades exclusivas. Por ello, el uso de estos materiales ha ido en aumento con el pasar de los años. Sin embargo, a causa del proceso de vulcanización, el material se vuelve sólido, insoluble e infusible. Por ello, el reciclaje directo o la recuperación del caucho se convierte en un proceso difícil. Este tema se vuelve importante especialmente en países como el Perú donde no se promueve el correcto manejo de los residuos. A pesar de que en nuestro país exista una Ley General de Residuos Sólidos, no se estable una normativa adecuada para afrontar el problema de los neumáticos fuera de uso y materiales similares, los cuales están compuesto por caucho (Magallanes & Guillén, 2015).

El proceso de reciclado de los residuos provenientes del caucho comienza por un ciclo de reducción del tamaño y molienda. Este proceso está dividido en diferentes etapas, las cuales dependen principalmente del tamaño de residuo obtenido. Luego de la reducción de tamaño, el granulado y el polvo de caucho puede ser usado en diferentes aplicaciones. Además, en los últimos años se ha estudiado una forma de recuperar el caucho. Este proceso se puede lograr mediante la desvulcanización, la cual se basa en romper los enlaces de azufre y transformar el caucho en un material similar al que se obtenía previo al vulcanizado. Este proceso se puede lograr mediante diversos métodos de desvulcanización. Esta tecnología está comenzando a ser utilizada; sin embargo, aún se encuentra en desarrollo.

El presente trabajo de investigación realizará un estudio acerca de el proceso de reciclaje de los residuos de caucho en general. Se comenzará con una revisión de las características, propiedades y clasificación de los cauchos. Luego se repasará los métodos de reciclado de caucho, en el cual se realizará una revisión de los principales métodos de molienda del caucho y de los métodos de desvulcanización que se están desarrollando en la actualidad. Finalmente, se realizará un estudio de las tecnologías aplicadas en proceso de reducción de tamaño y molienda. Este estudio estará dividido según las etapas de procesamiento, las cuales dependen principalmente del tamaño de la partícula obtenida.

Capítulo 1. Antecedentes

En el siguiente capítulo se hace una presentación sobre la problemática que aborda los desechos de caucho en general, así como la situación en la que se encuentra actualmente la industria del caucho. Así mismo, se mencionan algunas de las medidas que se toman que no están lo suficientemente claras para su aplicación. A continuación, se presentan los objetivos generales y específicos del presente estudio. Luego de presentar los objetivos, se realiza una descripción de la metodología que se aplicará para realizar la investigación. Finalmente se delinearán los resultados esperados en el presente trabajo.

1.1 Planteamiento del problema

Los cauchos también conocidos como hules son materiales de propiedades únicas, los cuales, desde su creación, vienen siendo aplicados a numerosas aplicaciones y el número va en aumento. Debido a sus propiedades como resistencia a ambientes severos y elasticidad los hacen materiales imprescindibles para aplicaciones como los neumáticos, sellos, mangueras, fajas de transmisión, calzado, guardapolvos, etc. La producción del caucho natural y sintético en el 2018 aumentó en 1.7% alcanzando un total de 29 millones de toneladas y su demanda en ese mismo año aumentó en 2.3% (International Rubber Study Group, 2020). Además, como se muestra en la figura 1.1 y 1.2 se puede observar que la tendencia de la producción y el consumo es creciente en cada año por lo que se espera que en los próximos años los números seguirán en aumento. Sin embargo, uno de los grandes problemas de estos materiales es el manejo de sus residuos. Actualmente, se viene tratando de controlar la contaminación en el mundo, por lo que el manejo de residuos en general ha tomado un papel importante en la vida cotidiana. Productos como los neumáticos pueden tardar hasta 500 años en degradarse (Llanos et al., 2016). Además, el caucho es un material contaminante, ya que es un compuesto inflamable; los gases productos de su combustión son altamente tóxicos y el almacenamiento de estos materiales en centros de acopio se convierten en un centro de plagas y enfermedades (CompromisoRSE, 2014). Por este motivo, se vuelve un tema de importancia el correcto manejo de estos luego de haber cumplido con su función. Los países europeos como Alemania, Austria y Eslovenia presentan una tasa de reciclaje y compostaje por encima del 58%, y en general, el 46% de los residuos en la Unión Europea se vuelve a utilizar (Parlamento Europeo, 2020). Una situación contraria se vive en muchos países latinoamericanos como el Perú, ya que no se promueve el correcto manejo de los residuos y su reciclaje. En el Perú, actualmente existen empresas dedicadas al tratamiento de los

residuos de caucho principalmente de los neumáticos fuera de uso. Empresas como IPERMAQ (empresa española) y Caucho Perú (no se encuentra debidamente registrada en SUNAT) se dedican a esta actividad; sin embargo, este mercado no está siendo desarrollado debido a la poca información (Llanos et al., 2016).

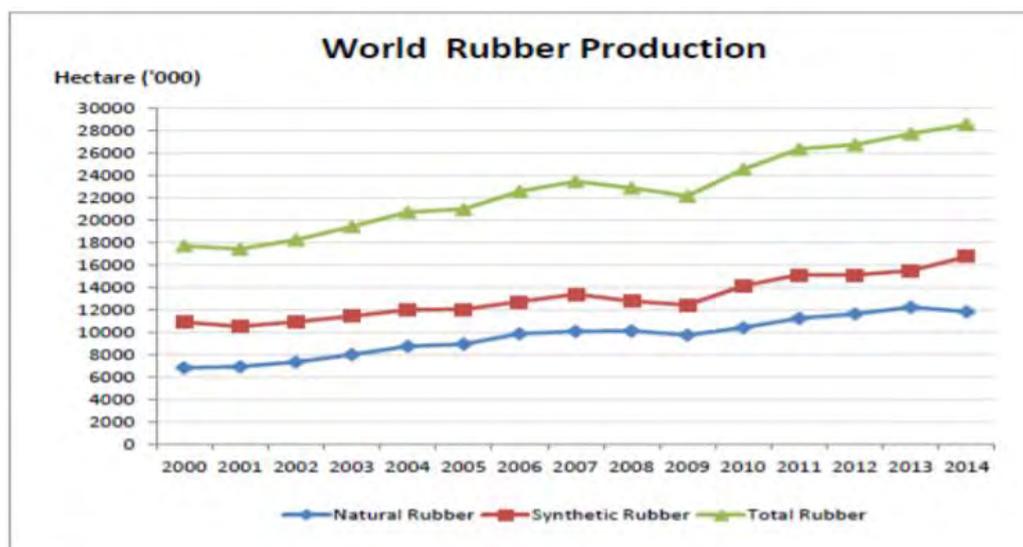


Figura 1.1. Producción mundial de caucho del 2000-2014 (Khin & Thambiah, 2015).

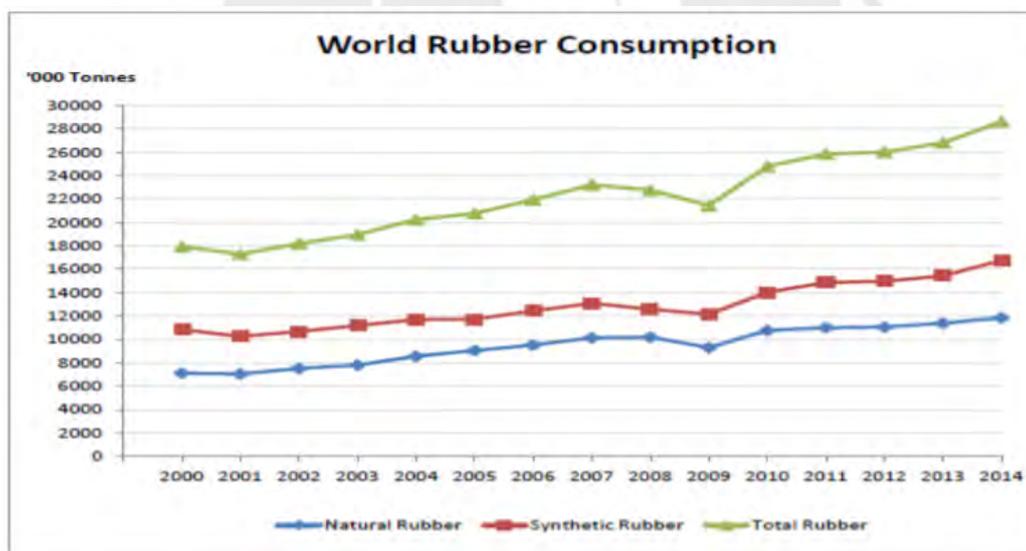


Figura 1.2. Consumo mundial de caucho del 2000-2014 (Khin & Thambiah, 2015).

1.2 Objetivos

En los siguientes párrafos, se presentará el objetivo general del presente trabajo de investigación y los objetivos específicos.

Objetivo General

Elaborar un estudio sobre los principales procedimientos de reciclaje de los de los residuos de caucho.

Objetivos Específicos

- ▶ Realizar una descripción sobre la composición química de los cauchos.
- ▶ Realizar un estudio sobre la clasificación de los cauchos.
- ▶ Realizar una revisión de las propiedades mecánicas más importantes de los cauchos
- ▶ Elaborar un estudio de las características de los principales métodos de molienda de los residuos de caucho.
- ▶ Realizar una revisión bibliográfica sobre los principales métodos de desvulcanización del caucho.
- ▶ Investigar sobre las principales tecnologías utilizadas en la reducción del tamaño y a la molienda del residuo de caucho según la etapa del proceso.

1.3 Metodología

- ▶ Se realizará una revisión de la literatura existente en publicaciones de compañías especializadas y revistas especializadas sobre la composición química y clasificación de los cauchos en revistas especializadas.
- ▶ Se revisará la literatura existente para describir las propiedades mecánicas de los caucho y se enunciarán las normas como ISO y ASTM y encargadas de estandarizar las pruebas para la medición de estas propiedades.
- ▶ Se investigarán los principales métodos de reciclado de los residuos de caucho existentes en literatura especializada.
- ▶ Se realizará una descripción general basada en estudios científicos publicados en patentes, asociaciones internacionales y revistas especializadas sobre los métodos de desvulcanización.

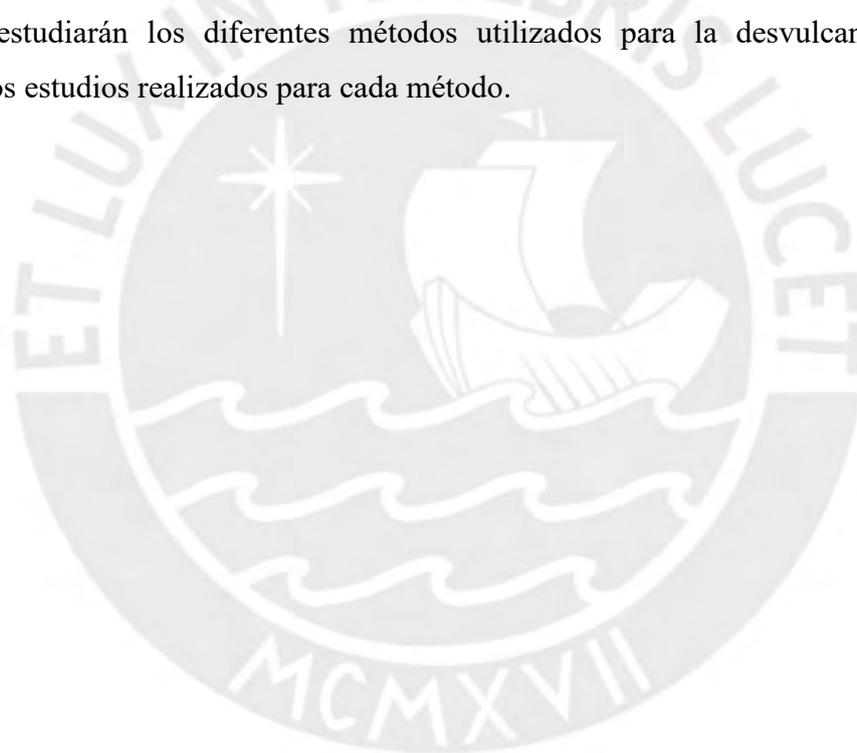
► Investigar sobre las tecnologías actuales aplicadas a la reducción del tamaño y molienda del residuo de caucho

Se elaborará

1.4 Resultados esperados

En el presente trabajo de investigación se realizará un estudio exhaustivo sobre el caucho y sus principales procesos de reciclado una vez que estos terminen su ciclo de vida. Con un énfasis en las actuales tecnologías usadas en el proceso de reducción de tamaño y molienda de los residuos de caucho, la cuales serán clasificadas en tres procesos según el tamaño de partículas que se puede obtener.

Además, se espera obtener información detallada sobre los procesos de desvulcanización del caucho. Se estudiarán los diferentes métodos utilizados para la desvulcanización y se describirán los estudios realizados para cada método.



Capítulo 2: Características, propiedades y clasificación de los cauchos

2.1 Composición química

Los cauchos son compuestos que en su composición química presentan 10 o más componentes, los cuales se agregan para mejorar las propiedades mecánicas, mejorar su duración y su procesamiento. (Meseguer-Valdenebro et al., 2020). Estos elementos se administran en cantidades basadas en un total de 100 partes del caucho (partes por cien de caucho) o phr (*parts per hundred of rubber*).

Los materiales empleados para la formulación de los elastómeros se pueden dividir de manera general en 4 grupos (Yepes, 2012).

2.1.1 Elastómero

Es la materia prima virgen entre los cuales se pueden nombrar al Caucho Natural, Estireno-Butadieno (SBR), Caucho nitrilo (NBR), etc.

2.1.2 Sistema de vulcanización

Curadores o Agentes Vulcanizantes: La vulcanización es un proceso en el que las moléculas del elastómero se entrecruzan químicamente para formar estructuras tridimensionales, las cuales tienen estabilidad dimensional (Schaefer, 2001). Este proceso se realiza a través de la reacción de los agentes vulcanizantes a una elevada temperatura, la cual varía ampliamente de acuerdo a la composición de la mezcla. Los compuestos que suelen usarse como agentes vulcanizantes son: el azufre, los peróxidos, las resinas y los óxidos metálicos. El uso de azufre solo producirá a una reacción lenta, por lo que se agregan aceleradores para aumentar la velocidad de curado.

Activadores: Son materiales que se agregan a la mezcla que ayudan de forma indirecta al proceso de curación. Los activadores más utilizados en los elastómeros son el óxido de Zinc y ácido estérico (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Aceleradores: Estos componentes afectan la velocidad de vulcanización, la distribución de reticulación y las propiedades finales del elastómero (Schaefer, 2001). En las mezclas se suele usar más de un acelerador.

2.1.3 Sistema de rellenos y/o refuerzo

Los rellenos son materiales que se agregan al elastómero para reforzarlo. Además, se usan para reducir los costos, agregando a la mezcla y reducir la concentración de caucho puro. Según lo descrito anteriormente, los rellenos se pueden clasificar en reforzadores y diluyentes (utilizados para reducir costos). El negro humo o también conocido como negro de carbón se ha convertido en uno de los materiales de rellenos más utilizados, los cuales son productos que se obtiene a partir de la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo. Entre otros rellenos empleados se encuentran la arcilla blanca y el carbonato de calcio (Meseguer-Valdenebro et al., 2020)

2.1.4 Otros aditivos

Agentes de expansión: Son usados en el procesamiento de elastómeros esponjosos. El uso comercial de los agente de expansión comenzó con el bicarbonato de sodio, el cual reacciona con otros elementos como el ácido esteárico para producir gases como el CO₂ al aumentar la temperatura (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Retardantes de llama: Son compuestos mejoran la resistencia a la llama del elastómero, los cuales pueden ser orgánicos o inorgánicos. Entre ellos se encuentran el trióxido de antimonio, borato de zinc, hidróxido de aluminio y parafina clorada (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Fomentadores de cohesión: Estos aditivos se agregan a la mezcla del caucho con la finalidad de aumentar la unión entre los compuestos. Los materiales utilizados son formados a base de Cobalto (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Desecantes: Estos compuestos son utilizados para reducir la humedad que se produce durante el procesamiento y conformado del caucho. Al reducir la humedad, se puede controlar mejor las porosidades que se generan en el producto final. El óxido de calcio es uno de los desecantes más utilizados (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Odorantes y desodorantes: Estos compuestos son comunes en las mezclas donde el caucho natural es el principal componente. Los productos fabricados de caucho tienen un olor fuerte y peculiar. Para evitar este problemas se empezaron a agregar los odorantes y desodorantes (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Peptizador: Estos aditivos reducen el tiempo de mezcla de los componentes, la cual se debe realizar antes del conformado del caucho. Los peptizadores también puede actuar como prooxidantes (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Pigmentos: Se puede observar que los productos de caucho presentan un color negro, el cual se debe a la adicción del negro humo en su composición química. Los pigmentos ofrecen un color que se emplea básicamente para agregar atractivo a artículos producidos. Existen pigmentos orgánicos e inorgánicos (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Plastificantes: Los plastificantes son compuesto que reducen la dureza del producto. Los plastificantes usados deberán ser compatibles con el polímero. Algunos tipos de plastificante pueden mejorar la flexibilidad a bajas temperaturas de ciertos cauchos (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Complemento: Un complemento es un ingrediente que se agrega en una pequeña dosis a un compuesto de elastómero para influir en el rendimiento del compuesto en los procesos de fabricación o para mejorar propiedades físicas al ayudar a la dispersión del relleno.

Retardadores: Son aditivos utilizados para prevenir la temprana vulcanización o evitar que la mezcla pueda quemarse durante el conformado del caucho (Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

2.2 Tipos de los elastómeros

2.2.1 Elastómeros Termoestables

Estos materiales son sometidos a un proceso de vulcanización para lograr la reticulación de las cadenas poliméricas. Una vez producida la reticulación no se puede eliminarse, en cambio los termoplásticos a partir de una temperatura determinada se ablandan y pueden ser nuevamente moldeados (James Walker, 2017; Meseguer-Valdenebro et al., 2020).

Existe una gran variedad de elastómeros termoestables, en la siguiente tabla se mencionan los principales.

Tabla 2.1. Designación y composición de los elastómeros termoestables (James Walker, 2017).

Nombre	Designación	Composición Química
Acrílico	ACM	Copolímero de acrilato de alquilo
Bromobutilo	BIIR	Poli Bromado (isobutileno-isopreno)
Butadieno	BR	Polibutadieno
Butilo	IIR	Copolímero de isobutileno-isopreno
Polietileno clorado	CPE	Compuesto de polietileno clorado
Clorobutilo	CIIR	Copolímero de isobutileno-isopreno clorado
Polietileno de clorosulfonilo	CSM	Cloro-sulfonil-polietileno
Epliclorhidrina	CO/ECO	Polieclorohidrina/ Poli (Polieclorohidrina-óxido de etileno)
Etileno propileno	EPM/EPDM	Etileno-propileno/ Etileno-propilendieno
Fluorocarbono	FKM	Compuesto de Polifluoro
Nitrilo hidrogenado	HNBR	Butadieno-acrilonitrilo hidrogenado
Isopreno	IR	Cis-poliisopreno sintético
Caucho natural	NR	Cis-poliisopreno sintético
Cloropreno	CR	Policloropreno
Polisulfuro	OT/EOT	Condensados de polisulfuros de sodio con dihaluros orgánicos
Nitrilo	NBR	Butadieno-acrilonitrilo
Perfluorocarbono	FFKM	Compuestos de fluor-carbono
Uretano	AU, EU	Poliéster uretano, Poliéter uretano
Silicona	Q	Dimetilsiloxano
Butadieno de estireno	SBR	Butadieno-Estireno
Tetrafluoroetileno propileno	FEPM	Copolímero hexafluoropropileno-tetrafluoroetileno

2.2.2 Elastómeros Termoplásticos

Los elastómeros termoplásticos o también conocidos como TPE (*thermoplastic elastomers*) Son materiales con enlaces cruzados termorreversibles pueden procesarse como termoplásticos (es decir, mediante procesamiento por fusión) y que exhiben un comportamiento elástico similar al de los vulcanizados (elastómeros convencionales reticulados químicamente) (Drobny, 2014). El procesamiento por fusión de termoplásticos implica un calentamiento en el material hasta un punto en el que se puede hacer fluir y luego enfriarlo nuevamente a una temperatura a la que el objeto formado es estable. La energía

térmica involucrada en el calentamiento y enfriamiento varía considerablemente de un polímero a otro. Las temperaturas de fusión pueden variar desde unos 200°C (Poliestireno) hasta unos 260°C (Polipropileno) (Drobny, 2014).

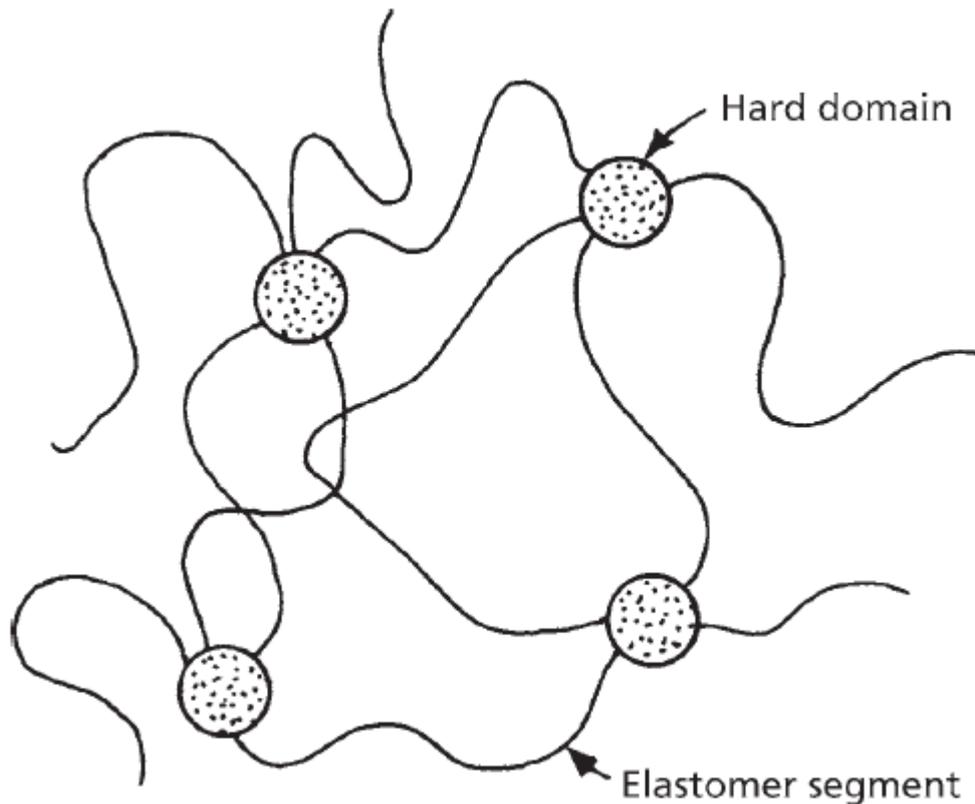


Figura 2.1. Estructura de un elastómero termoplástico (S De & Antony, 2001).

Esta combinación de propiedades permite el procesamiento de los TPE en equipos plásticos convencionales, como moldes de inyección, moldes de soplado, extrusoras de láminas y perfiles. Este comportamiento de los TPE se debe a su estructura que contiene segmentos blandos y elásticos de alta extensibilidad con baja temperatura de transición vítrea (T_g) y segmentos duros de baja extensibilidad con un alto T_g y/o punto de fusión cristalino (T_m). Los segmentos duros son susceptibles de asociación, esto conlleva a la pérdida de la reticulación física cuando se calienta por encima de cierta temperatura y estas reaparecen al enfriarse. La figura 2.1 muestra la estructura fase de un TPE que consiste en dominios vítreos duros y segmentos blandos (S De & Antony, 2001).

Tabla 2.2. Tipos de elastómeros termoplásticos (James Walker, 2017).

Nombre	Designación
Elastómeros de Uretano	TPAU, TPEU, TPU
Copolímeros de bloque estirénico	SBS, SEBS., SIS
Elastómeros de copoliéster éster	COPE
Elastómeros de poliéster amida	PEA

2.3 Propiedades Mecánicas de los elastómeros

2.3.1 Propiedades Estáticas

Los cauchos tienen propiedades muy diferenciadas de otros materiales empleados en la ingeniería. Debido a esto, posee procedimientos de prueba que son únicos. El caucho tiene propiedades tanto elásticas como viscosas. La predominancia de alguna de estas propiedades variará dependiendo las condiciones de prueba (Schaefer, 2001).

2.3.1.1 Dureza

Esta propiedad está definida como la oposición a la indentación. En el caso de los cauchos, la medición de la dureza es una forma sencilla de obtener una medida del módulo elástico determinando su resistencia a un indentador rígido bajo una fuerza aplicada (Brown, 2018). El instrumento utilizado para determinar la dureza de un material es el durómetro, el cual mide la penetración de una bola de metal expuesta a tensión sobre el caucho. La medición de dureza de estos materiales se realiza en unidades Shore de acuerdo a los métodos de prueba de ASTM D1415 y IRHD (*International Rubber Hardness Degrees*) según ISO 48 (ISO 48-1, 2018; ISO 48-2, 2018).

2.3.1.2 Deformación-Tensión

Después de la dureza, la deformación-tensión es la propiedad que comúnmente se mide. Una de las características fundamentales de estos materiales es su capacidad de estirarse varias veces su longitud original; sin embargo, es relevante señalar que los cauchos también son usados en compresión y corte tanto como en tensión. Además de ser de relevancia para los productos sometidos a tensión, las propiedades de tensión-deformación a tracción se han tomado desde el comienzo de la industria como una guía general para la calidad de un caucho;

siendo sensible al contenido de relleno o plastificante, así como a la eficiencia de mezcla y curado (Brown, 2018).

Los métodos estándar que se usan para medir la tensión y la deformación de los cauchos se encuentran bien definidos actualmente. Principalmente, estos métodos usan probetas en forma de mancuernas y anillo circular. Las mediciones de fuerza generalmente se expresan en esfuerzos, los cuales toman como referencia la sección transversal inicial en la probeta. Entre las normas estandarizadas que se usan internacionalmente se encuentran la ISO 37 (ISO 37) y la ASTM D412 (ASTM D412-16).

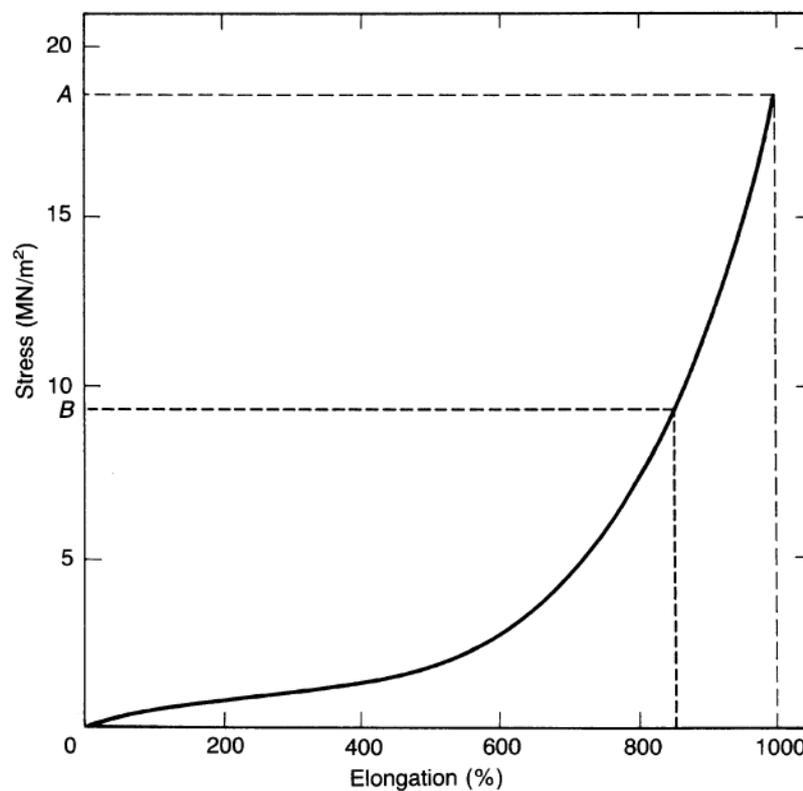


Figura 2.2. Curva de esfuerzo-deformación para una goma pura vulcanizada que muestra la diferencia de tensión entre la circunferencia interior A y exterior B de la prueba del anillo (Brown, 2018).

Las ventajas de las probetas en forma de anillos son que no hay problemas de agarre, ya que el anillo se puede montar sobre dos poleas y el alargamiento se mide fácilmente controlando la distancia entre las poleas. Su principal desventaja es que la distribución de la deformación en el anillo no es uniforme. Por otro lado, las probetas en forma de mancuernas son bastante más difíciles de agarrar y la medición del alargamiento no puede tomarse de la separación de los agarres ya que la tensión a lo largo de toda la pieza de prueba no es uniforme. Sin embargo, la tensión y la deformación son uniformes en toda la parte central de la probeta y se evita el problema de la deformación no uniforme en las probetas anulares (Brown, 2018).

Debido al problema con la deformación desigual con los anillos y a la mayor dificultad de obtener la forma comparado con la probeta de forma de mancuernas, estas últimas son las más utilizadas.

2.3.1.3 Desgarro

En una prueba estándar de tracción se mide la fuerza necesaria para producir el fallo en una pieza de prueba, la cual no posee imperfecciones. Por ello, la tensión se distribuye uniformemente en la probeta. En una prueba de desgarro, la fuerza no se aplica de manera uniforme, sino que se concentra en un defecto o discontinuidad hecha en la probeta de prueba. La fuerza que se mide en esta prueba es la que se necesita para producir una nueva superficie continuamente. Esta fuerza para iniciar o mantener el desgarro dependerá de manera compleja de la geometría de la pieza de prueba y de las características de la discontinuidad. El inicio y propagación de un desgarro es un factor real y muy importante en la falla de los productos de caucho, al estar involucrado en procesos de fatiga y abrasión así como en el crecimiento de un corte por la aplicación de una tensión (Brown, 2018).

Los procedimientos de ensayo de desgarro están estandarizados por la ASTM e ISO, las cuales son equivalentes. La prueba consiste en aplicar una tensión de desgarro a una muestra mediante una máquina de ensayo de tracción. La prueba se realiza a una velocidad constante de separación de mordazas hasta que la muestra quede completamente rasgada. Existen diferentes geometrías de probetas para realizar la prueba de desgarro. ISO 34 ahora especifica cinco tipos de forma de probetas: pantalón (método A), en ángulo con o sin corte (método B), media luna con muesca y *Delft*. La probeta *Delft* es de un tamaño muy pequeño (ISO 34-1, 2015; ISO 34-2, 2015). ASTM D624 posee cinco tipos de probetas: tipo A (media luna con muesca), tipo B (extremo de lengüeta con muesca), tipo C (ángulo recto), Tipo T (pantalón) y Tipo CP (camino restringido)(ASTM D624-00(2020)). En la imagen se aprecia las geometrías de los tipos de probetas utilizadas en un ensayo de desgarro según ASTM D624.

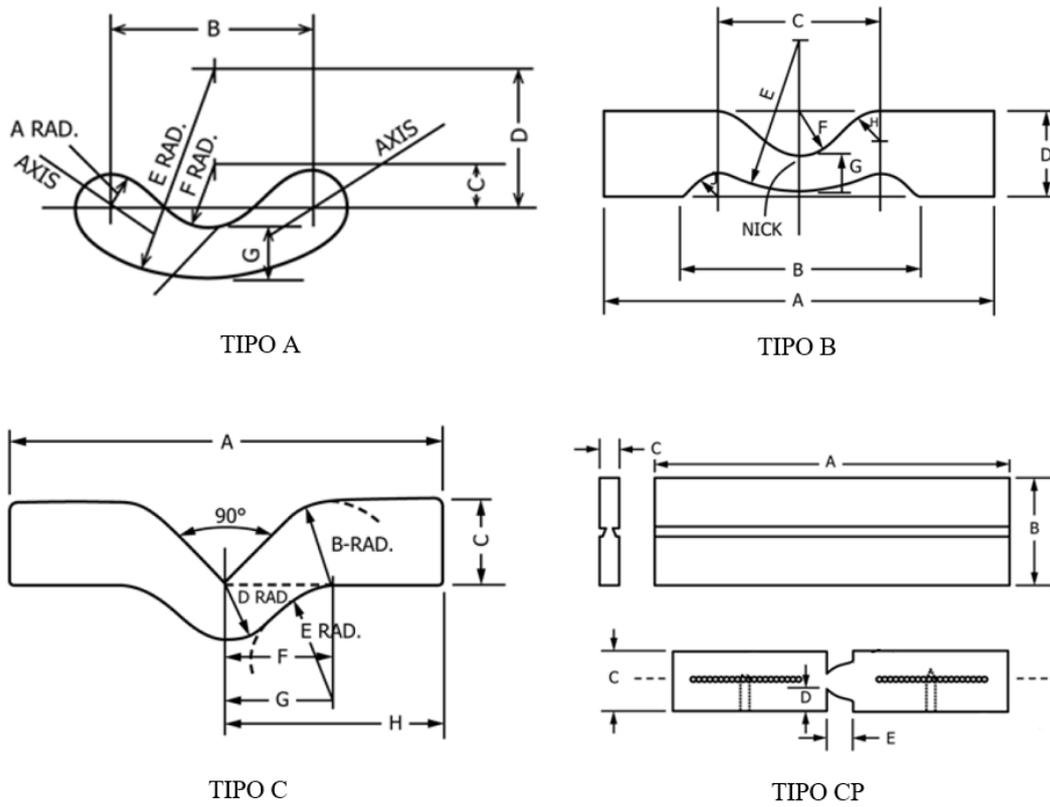


Figura 2.3. Geometrías de los diferentes tipos de probetas (ASTM D624-00(2020)).

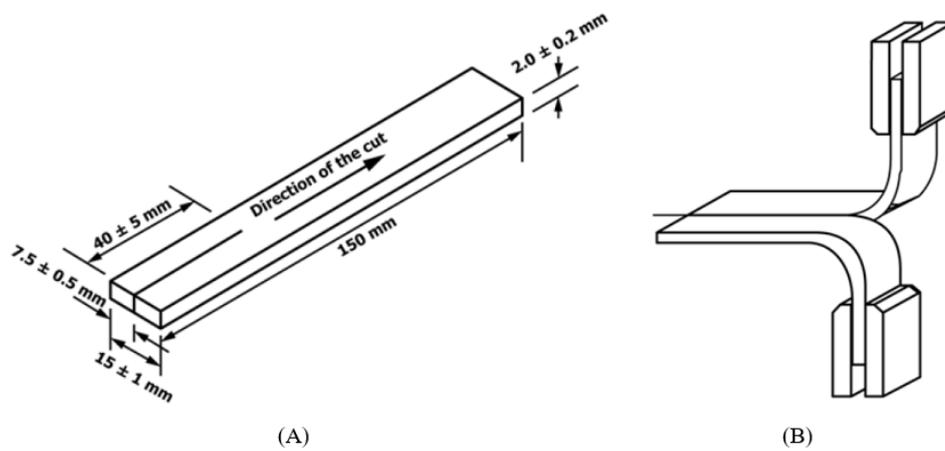
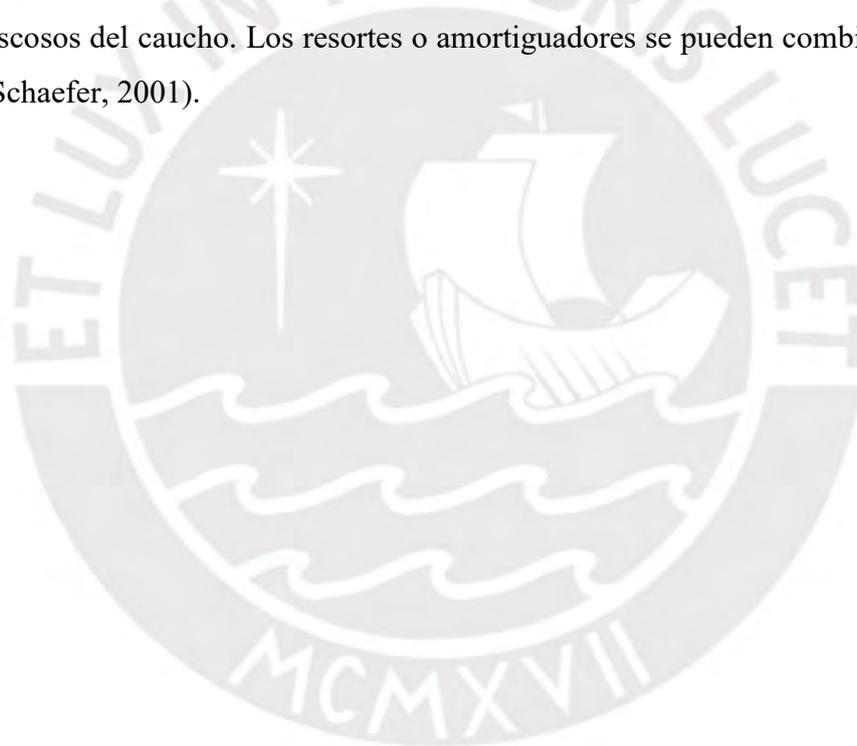


Figura 2.4. Ensayo tipo T o pantalon. (A) Geometría de la muestra y dirección del corte. (B) Esquema de la muestra sujeta en la maquinade ensayo (ASTM D624-00(2020)).

2.3.2 Propiedades dinámicas

2.3.2.1 Viscoelasticidad

Los cauchos tienen propiedades elásticas y propiedades de absorción de energía. Las propiedades viscoelásticas propias de este tipo de materiales admiten que el caucho mantenga su forma original luego de la deformación y que puedan absorber energía mecánica. La viscosidad, la cual varía dependiendo del tipo de elastómero usado, aumenta a bajas temperaturas. La elasticidad obedece las leyes de Hooke y crece con el incremento de la deformación. La propiedad de viscosidad sigue la ley de Newton y crece con el incremento de la velocidad de deformación. Por ello, al aplicar una deformación, la fuerza aplicada incrementará al aumentar la velocidad de deformación. Los resortes y amortiguadores suelen ser utilizados para hacer modelos teóricos que simulan la interacción de los componentes elásticos y viscosos del caucho. Los resortes o amortiguadores se pueden combinar en serie o en paralelo (Schaefer, 2001).



Capítulo 3: Métodos de reciclado de desechos de caucho

El reciclado de los materiales compuestos por caucho está compuesto por todos los procesos, en los cuales el residuo del caucho se transforma en una materia que puede ser usada para obtener nuevos productos. Uno de los procesos más antiguos para reciclar estos materiales fue el “proceso calentador/bandeja” (*heather/pan process*). Este proceso fue inventado por Hall en 1858 (Castaño, 2012). En el procesamiento de productos de caucho para su reciclaje, el primer paso es un tratamiento preliminar como el corte, fresado, etc. Luego, según el tamaño obtenido son clasificados para diversas aplicaciones como los gránulos de caucho en los rellenos de gras sintéticos; en mezclas bituminosas; como material aislante de ruido en las paredes; o son destinados a otros procesos como la desvulcanización. Muchas veces, los productos fabricados con caucho poseen impurezas que son propias del producto original. Estas impurezas, tales como cables de acero, tela, deben eliminarse (Fang et al., 2001).

Los principales procesos de reciclaje para los productos de los desechos de caucho se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.1. Enfoque del reciclaje de residuos de caucho (Fang et al., 2001).

Procesos	Descripción
Combustible	Uno de los métodos para recuperar la energía es a través de la combustión. Este método es simple; sin embargo, provoca la contaminación del aire. Otro método es fabricar combustible a partir de la mezcla de los residuos del caucho y con otros desechos de combustibles, el cual es usado en un horno en lugar del carbón. Este combustible se puede usar para generar electricidad. Mediante este método, se puede obtener el negro humo.
Descomposición térmica	Utilizando los productos que se obtienen de la descomposición térmica de los desechos del caucho. Los productos obtenidos pueden ser: gas, aceites, negro humo o negro carbón, etc. Sin embargo, el costo de las instalaciones y de las operaciones para realizar la descomposición es bastante alto.
Modificación	Se renueva el uso de los desechos de caucho. Por ejemplo, haciendo refugios para peces artificiales, materiales de conservación y aros salvavidas con los neumáticos fuera de uso.
Asfalto de modificación	Materiales para mezclas asfálticas.
Regeneración / Desvulcanización	Fabricación de caucho regenerado mediante la desulfuración de los desechos de caucho. Estos productos se pueden combinar con caucho virgen para disminuir el costo de fabricación. Actualmente existen diversos métodos de desvulcanización.
Polvo de caucho	El principal enfoque de reciclaje de los residuos de caucho es obtener caucho en polvo o PR (<i>Powdered Rubber</i>).

3.1 Métodos de molienda de residuos de caucho

La molienda de caucho es el proceso llevado a cabo para reducir el tamaño de los residuos de caucho. Mediante este proceso el tamaño del residuo es disminuido a tamaños que van desde los milímetros hasta las micras. Las tecnologías usadas para llevar a cabo la reducción del tamaño han sido enfocadas principalmente a los neumáticos fuera de uso. Debido a las propiedades elásticas del caucho, obtener granulometría fina o polvo de caucho se convierte en un proceso difícil y se realizan en varias etapas. En la siguiente tabla se realiza una descripción de cada etapa, las cuales se dividen en: Primaria, secundaria y terciaria (Rouse, 2005). En algunas empresas dedicadas a la molienda del caucho, se realiza una división de cuatro etapas; sin embargo, las máquinas usadas son las mismas en las primeras etapas, por ello resulta más adecuado y práctico realizar una separación de tres etapas.

Tabla 3.2. Etapas del proceso de molienda de los productos de desecho de caucho (Adhikari et al., 2019).

Procesamiento	Características	Máquinas
Etapa primaria	Esta etapa reduce el tamaño del residuo a pedazos de 12-20 mm. El proceso tiene limitaciones en la velocidad y se utilizan equipos robustos. Las máquinas utilizadas en esta etapa son de alto torque y generalmente bajas velocidades.	Cracker Mill, Molino de martillos, trituradoras, guillotinas.
Etapa secundaria	La etapa secundaria convierte los pedazos generados en la primera etapa en material granular de 1-4 mm generalmente. Esta etapa puede ser de un paso o puede incluir varios pasos.	Molino de dos rodillos, Granuladores
Etapa terciaria	Esta etapa el granulado de caucho se convierte en polvo de caucho o PR (<i>Powdered Rubber</i>). El tamaño de partícula obtenida en esta etapa puede ir desde la malla 12 hasta la malla 200 (Fang et al., 2001). El proceso en esta etapa puede ser ambiental, criogénico.	Molino húmedo, Molino coloidal, Molino pulverizador de discos.

Nota: Los tamaños de los residuos obtenidos en cada etapa están basados en la clasificación dada por la empresa Maquinaria Industrial Cabrera S.A (MAINCASA).

Además de la clasificación general del proceso de molienda de los residuos de caucho, la calidad del polvo de caucho obtenido en la etapa terciaria puede tener diferentes calidades, y según el número de malla obtenido pueden ser utilizadas para diferentes aplicaciones. En la siguiente tabla se mostrará una clasificación realizada por Fang (Fang et al., 2001) en el cual se pueden observar cuatro clasificaciones del polvo de caucho según su tamaño.

Tabla 3.3. Clasificación y aplicaciones del caucho en polvo (Fang et al., 2001).

Clasificación	Tamaño de partícula		Aplicación
	μm	Malla	
Polvo Grueso	1400-1500	12-30	Rellenos de autopistas, materia prima de la degradación de caucho regenerado.
Polvo Diminuto	500-300	30-47	Materia prima de caucho regenerado.
Polvo Fino	300-75	47-200	Productos de moldeo y extrusión, alfombrillas de goma para traviesas o durmientes, tubos blandos para riego, conformado de envases, asfalto modificado para pavimento.
Polvo Ultrafino	Menos de 75	Sobre 200	Utilizado en la renovación de neumáticos,

3.1.1 Molienda a temperatura ambiente

Es un proceso netamente mecánico. Recibe el nombre de molienda a temperatura ambiente, ya que no se busca modificar la temperatura del caucho como se hace en la molienda criogénica. El material ingresa al molino a temperatura ambiente; sin embargo, la temperatura durante la molienda puede alcanzar los 130° C (Karger-Kocsis et al., 2013). Las temperaturas aumentan significativamente durante el proceso de triturado debido a la fricción generada por el desgarramiento del material. El concepto que se maneja de la molienda es la aceleración del granulado de caucho. El principio de fragmentación de las partículas consiste en adquirir suficiente energía cinética para provocar la desintegración de estas en partículas más pequeñas mediante colisiones con otras partículas o con diferentes partes del molino (Dierkes, 2005). Por lo general, la molienda a temperatura ambiente proporciona partículas rasgadas de forma irregular con áreas de superficie relativamente grandes, lo cual podría ser beneficioso para algunas aplicaciones como en la interacción con las mezclas bituminosas (Presti, 2013; Rahman, 2004).

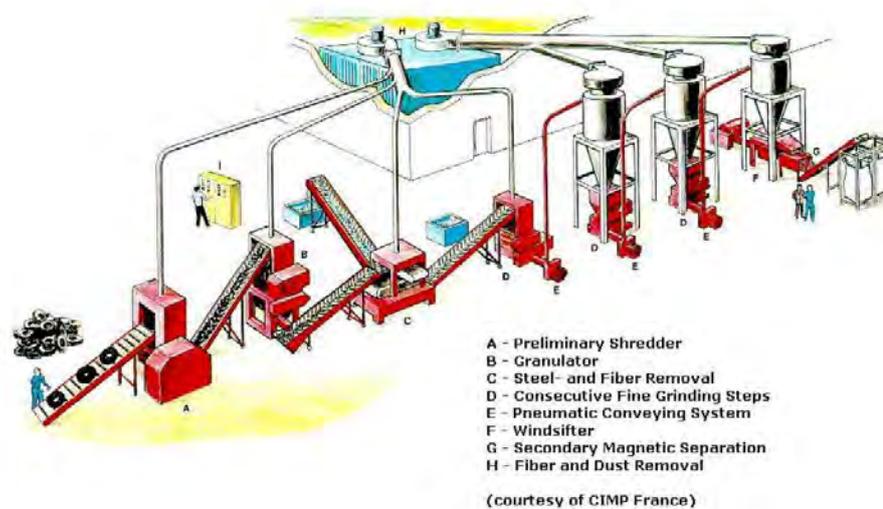


Figura 3.1. Esquema de una planta de procesamiento ambiental de desechos de neumáticos (Reschner, 2008).

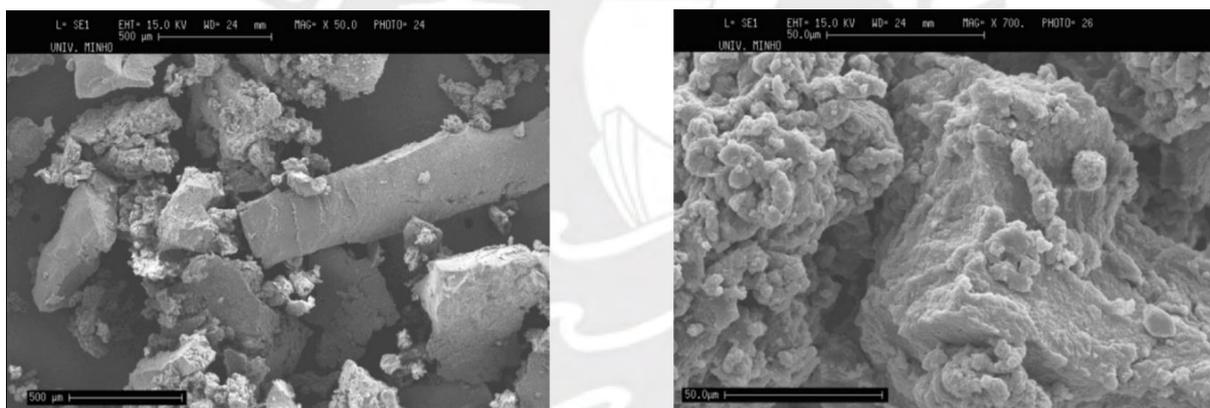


Figura 3.2. Micrografías SEM de caucho granulado obtenido mediante molienda a temperatura ambiente (Thives et al., 2013).

3.1.2 Molienda criogénica.

Este proceso se denomina “criogénico” debido a que las partículas del residuo de caucho se enfrían a temperaturas criogénicas para llegar a su temperatura de transición vítrea. En el estado vítreo el caucho se vuelve un material frágil y su molienda resulta más efectiva. Las temperaturas a las que se suele enfriar se encuentran entre los -80° y -198°C (Presti, 2013). Es posible aplicar temperaturas criogénicas en los diferentes ciclos de reducción de tamaño de los residuos de caucho (Rahman, 2004). El material de caucho se puede enfriar a una temperatura en el área de transición vítrea mediante gases licuados como el nitrógeno líquido, dióxido de carbono líquido y también con sistemas de aire frío (Rouse, 2005). De los mencionados, el gas más usado es el nitrógeno. En estado vítreo, el caucho se puede moler

eficazmente por impacto. El enfriamiento se puede hacer antes del proceso de molienda o durante la molienda. La temperatura de molienda óptima está justo por encima del punto de transición vítrea. El enfriamiento de los residuos de caucho antes de ingresar al molino se puede realizar directamente mediante la inyección del nitrógeno líquido en una cinta transportadora, en una extrusora, en una cámara tipo túnel o sumergiéndolo en un baño de nitrógeno. La inyección del nitrógeno líquido también puede realizarse directamente en el molino durante el proceso de molienda (Dierkes, 2005; Forrest, 2014; Pehlken & Essadiqi, 2005). Sin embargo, el enfriamiento antes de la molienda posee una eficiencia dos veces mayor a el enfriamiento en el molino durante la molienda (Dierkes, 2005).

Los tipos de molinos que se suelen usar son molinos de impacto o molinos de martillo, el tamaño de partícula producida generalmente oscila entre las mallas 30-120. Estas partículas a diferencia de las obtenidas en el procesamiento a temperatura ambiente, poseen superficies lisas, por lo tanto, el área superficial será menor. Además de convertir al caucho en un material frágil como el vidrio, el nitrógeno actúa como un medio inerte, lo que resulta en un menor grado de oxidación superficial para el caucho triturado criogénicamente en comparación con el material triturado en el ambiente.

Los valores de consumo de nitrógeno difieren según el equipo utilizado y del tipo de caucho a moler. Como indicación general, se tiene que aproximadamente 0.5 kg de nitrógeno líquido es necesario para moler 1 kg de granulado de caucho desde los 50 mm hasta obtener un caucho granulado de 2 mm (Dierkes, 2005).



Figura 3.3. Esquema de una planta criogénica de procesamiento de desechos de caucho (Reschner, 2008).

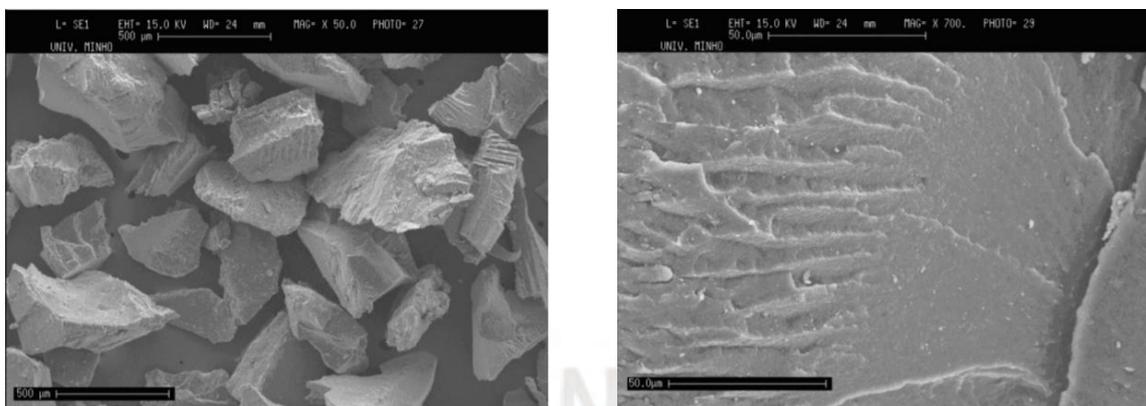


Figura 3.4. Micrografía SEM de caucho granulado obtenido por molienda criogénica (Thives et al., 2013)

Tabla 3.4. Comparación entre la molienda ambiental y criogénica (Reschner, 2008).

Parámetro	Molienda ambiental	Molienda criogénica
Temperatura de operación	Máxima 130° C	Debajo de los -80° C
Principio de reducción de tamaño	Corte, desgarro, cizallamiento	Impacto sobre caucho fragilizado
Morfología de partículas	Esponjoso y rugoso, mayor área superficial	Uniforme, liso, menor área superficial
Distribución de tamaño de partícula	Distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha, reducción de tamaño limitado por cada etapa.	Amplia distribución del tamaño de partícula (de 10 mm a 0,2 mm) en un solo paso de procesamiento.
Costo de mantenimiento	Alto	Bajo
Consumo de electricidad	Alto	Bajo
Consumo de nitrógeno	N/A	0.5 kg por 1 kg de granulado de caucho (de 50 mm a 2 mm)

Nota: Información basada en un estudio realizado por Reschner en 2008. Se modificó el dato del consumo de nitrógeno con otra información más específica.

3.2 Métodos de Desvulcanización del Caucho

3.2.1 Desvulcanización Química

Este método de desvulcanización del caucho se centra en el uso de productos químicos sin la necesidad de utilizar energía externa por medio de rodillos o extrusoras, y sin utilizar fuerza de microondas o ultrasónicas. La aplicación de este proceso también permite preservar la microestructura original de caucho. Por tanto, el proceso de esta técnica de desvulcanización rompe principalmente enlaces azufre-azufre (S-S) y enlaces carbono-azufre (C-S) en lugar de enlaces carbono-carbono (Adhikari et al., 2019; Hunt & Kovalak, 1999).

El proceso de desvulcanización química se puede agrupar según el tipo de producto químico utilizado en el proceso, los cuales son: solo disolvente orgánico, aceites y químicos, y compuestos orgánicos (Integrated Waste Management Board, 2004).

Solo disolvente orgánico

Uno de los primeros métodos propuestos se basa en desvulcanizar el caucho en presencia de 2-butanol. Esta técnica de desvulcanización no altera significativamente la microestructura del caucho. Por lo tanto, el material conserva sus propiedades y se puede volver a utilizar en las mismas aplicaciones del caucho original. El proceso comprende de un calentamiento entre 150°-300° C a una presión que varía de 3.4 – 27 MPa. Sin embargo, este proceso suele demorar decenas de minutos por lo que se le considera lento. Además, como paso final, se deberá extraer el caucho vulcanizado del compuesto utilizado (Hunt & Kovalak, 1999). Este método se realizó en caucho SBR a nivel de laboratorio.

Otro tipo de proceso de desvulcanización química desarrollado por Benko y Beers (2002), en el cual se utiliza un proceso similar al realizado por Hunt y Kovalak, se lleva a cabo a una temperatura de 150-300° C y a una presión de 3.4 MPa. El material se desvulcaniza en presencia de disolventes que consiste en alcoholes y cetonas. La técnica de esta invención involucra un previo triturado del caucho recuperado hasta alcanzar un tamaño de partícula con un rango de malla de 20-325 y luego desvulcanizar la superficie del grano de caucho obtenido en la trituración. De esta manera el caucho reciclado mediante esta técnica se puede mezclar y volver a curar con un caucho virgen. Desvulcanizar solo la superficie significa que el costo del procedimiento es una fracción del costo vinculado con la desvulcanización total. Además, las propiedades de curado y de tracción que son comparables a las mezclas hechas con materiales totalmente vírgenes con cantidades de hasta aproximadamente 40 phr.

Mediante esta técnica se puede desvulcanizar la superficie de cualquier caucho granulado y la mezcla de varios tipos de caucho como: caucho natural (NR), caucho sintético poliisopreno (IR), caucho polibutadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, caucho de estireno-isopreno-butadieno, nitrilo (NBR), nitrilo carboxilado, caucho de bromobutilo, clorobutilo, etc. (Benko & Beers, 2002a, 2002b, 2002c).

Aceites y químicos

Un proceso de reciclaje del caucho vulcanizado comprende en moler dicho material con una mezcla química denominada “*Delink*” a temperatura menores a 50° C. La mezcla química se compone a partir de sal de zinc de dimetilditiocarbamato y mercaptobenzotiazol en una relación molar de 1: 1 a 1:12 dispersa en dioles y en presencia de óxido de zinc, ácido esteárico y azufre. El “*Delink*” inicia la permutación de protones de una adecuada manera y. Por ello, se obtiene la desvinculación de la red vulcanizada del caucho. El caucho se trabaja en forma de migajas con un tamaño de malla 40 a más fina. Estas migajas son mezcladas con *Delink* en un molino de dos rodillos abierto. La cantidad recomendada de *Delink* es de 2 a 6 phr. El proceso total de molienda, la cual se produce a temperaturas inferiores a 50° C, durará entre 7 a 10 minutos. Otra opción que se podría realizar es mezclar primero el aglutinante y las migajas de neumático en una mezcla y posteriormente moler en un molino abierto. El caucho desvulcanizado que se obtendrá por este método presentan niveles satisfactorios en sus propiedades mecánicas y se podrá procesar de nuevo de manera similar a una mezcla virgen (Kohler & O’Neill, 1997; Sekhar & Kormer, 1995).

Un método similar, en el cual se recuperaba el caucho natural (NR) mediante la molienda mecánica en presencia de un agente desvulcanizador fue estudiado. La composición del caucho vulcanizado tenía 40 phr de relleno de negro humo. El agente que se usó para realizar la desvulcanización es un producto vegetal que tiene como principal componente al disulfuro de dialilo, el cual es llamado “*renewable resource material*” (RRM). Otros constituyentes de RRM son monosulfuros cíclicos, polisulfuros, diferentes disulfuros y compuestos de sulfona. En estos estudios se reveló la influencia definitiva del agente de desvulcanización y el efecto de la molienda en la calidad del caucho recuperado (D. De et al., 1999).

Compuestos orgánicos

Además de los productos químicos orgánicos ya mencionados, el proceso de desvulcanización también se pueden realizar a través de compuestos orgánicos. Los desechos

y residuos de caucho son granulados y convertidos en migajas para luego ser desvulcanizados mediante desulfuración. Un proceso de desvulcanización de un caucho por desulfuración implica suspender una miga de caucho vulcanizado en un disolvente que hincha el vulcanizado de caucho antes o durante la reacción de desvulcanización y añadir un metal alcalino a la suspensión. Entre los disolventes adecuados se encuentran tolueno, nafta, terpenos, benceno, ciclohexano, carbonato de dietilo, acetato de etilo, etilbenceno, isoforona, acetato de isopropilo, metiletilcetona, derivados de los mismos y similares (Myers et al., 1997). El metal alcalino rompe las reticulaciones sulfídicas del caucho en un ambiente controlado en ausencia de oxígeno, el cual se mantiene en temperaturas de entre 250° a 300°C.

Otro método propuesto se basó en el uso de un sistema de fenilhidrazina-cloruro de hierro (II), el cual es un catalizador. Aunque este proceso de desvulcanización implicó la degradación oxidativa del caucho, se experimentó que la ruptura de los enlaces polisulfuro y monosulfuros dominaban sobre la ruptura de los enlaces cruzados carbono-carbono (Kawabata et al., 1981).

El proceso de desvulcanización de caucho mediante compuestos inorgánicos es adecuado para la desvulcanización de caucho finamente molido, principalmente del caucho de los neumáticos (SBR). Sin embargo, la desvulcanización va acompañada de una rotura grave de las cadenas de caucho lo cual es perjudicial para las propiedades mecánicas luego de revulcanizar el caucho. Por otro lado, la desvulcanización química en general implica el uso de energía externa para calentar, agitar o moler los compuestos de caucho a vulcanizar como se ha descrito en cada uno de los tipos de desvulcanización química. Además, se requiere el uso de otros compuestos químicos que no son participantes en la desvulcanización. Por estas razones, la desvulcanización química no se suele usar en gran escala, los desarrollos revisados en este documento se realizaron en laboratorio.

3.2.2 Desvulcanización Ultrasónica

Uno de los primeros estudios del proceso de recuperación por ultrasonido fue realizado en un proceso por lotes, en el cual se sumergía artículos de caucho vulcanizado en un líquido y se le aplicaba radiación ultrasónica con una frecuencia de 20 kHz (Pelofsky, 1973). En 1987, Okuda y Hanato patentaron un proceso de desvulcanización utilizando ondas ultrasónicas de 50 kHz en un tratamiento de 20 min, el cual se realizó a una pequeña muestra de caucho (Hatano & Okuda, 1987).

Las ondas ultrasónicas pueden inducir cavitaciones alrededor de impurezas o huecos en el caucho. La vibración provocada por el ultrasonido crea una densidad de energía que es lo suficientemente alta para romper los enlaces cruzados azufre-azufre (S-S) y carbono-azufre (C-S). Debido a que los enlaces carbono-carbono (C-C) tienen un mayor nivel de energía en comparación a los enlaces S-S y los enlaces C-S, la rotura de los enlaces C-C es mínima (Isayev et al., 1996). Por ello, la degradación y la pérdida de propiedades mecánicas son minimizadas. El caucho desvulcanizado mediante este proceso es moldeable y se puede remodelar y revulcanizar de manera similar a los cauchos vírgenes (Schaefer, 2001; Yun et al., 2001).

La incorporación del dispositivo ultrasónico en una extrusora convierte a este método en un proceso continuo, lo que resulta muy favorable para la aplicación industrial. No se necesita ningún producto químico en este proceso, por lo que es un proceso muy limpio y respetuoso con el medio ambiente (Isayev et al., 2014). El proceso de desvulcanización se realiza comúnmente por medio de reactores de desvulcanización ultrasónicos. Se han desarrollado principalmente tres tipos de reactores de desvulcanización basados en extrusoras de un solo tornillo. El primero es un reactor coaxial (Isayev et al., 1995; Tukachinsky et al., 1996), el segundo es un reactor de barril (Yun et al., 2001) y el tercero es un reactor de barril ranurado (Yun & Isayev, 2003).

Los parámetros de procesamiento controlados en los experimentos de desvulcanización por ultrasonido se pueden dividir en dos grupos: parámetros controlados o variables independientes y parámetros dependientes. El primer grupo incluye la temperatura del barril; el espacio libre entre el cuerno y el dado; la amplitud ultrasónica y el caudal de material. El segundo grupo incluye la temperatura y la presión del caucho que ingresa a la zona de desvulcanización y el consumo de energía ultrasónica (Isayev & Ghose, 2005).

El proceso de desvulcanización se produce en unos pocos segundos, lo cual es muy eficiente en comparación con otros métodos de recuperación. Además, este proceso se ha probado en varios tipos de cauchos obteniéndose resultados favorables. Las propiedades mecánicas que se pueden obtener luego de desvulcanizado por ultrasonido pueden ser incluso mejores que la del original, esto va a depender de los parámetros y del tipo de proceso que se realice (Yun et al., 2001). Uno de los problemas más importantes para aplicar la desvulcanización ultrasónica a escala industrial es la ampliación del proceso de modo que sea económicamente viable. Existe un límite en la productividad del proceso debido a una limitación en la entrega

propiedades físicas del producto final son muy equivalentes con el vulcanizado original (Adhikari et al., 2019).

Una condición que el material de caucho debe cumplir para poder absorber la energía de las microondas es que debe ser lo suficientemente polar. Un caucho polar, como el caucho de nitrilo, absorberá la energía de las microondas a una velocidad suficientemente alta para que el método sea eficaz (Forrest, 2014). Sin embargo, el calentamiento para cauchos no polares, como el SBR y el EPDM, se puede lograr con el uso de cargas conductoras presentes en los aditivos presentes en su composición. En este sentido, el negro humo o negro de carbón es el relleno de refuerzo más popular para caucho no polares, lo cuales logran que un caucho no polar sea receptivo a la energía de microondas (Castaño, 2012).

Un posible obstáculo en aplicar este proceso es la dificultad de controlarlo, debido a la velocidad de aumento de temperatura a la que puede llegar el caucho en el proceso de desvulcanización, la cual puede provocar su sobrecalentamiento. Por ello, se suele instalar una unidad de enfriamiento al final del proceso para reducir la posibilidad de degradación del caucho por el sobrecalentamiento no controlado y ayudar en su manejo posproducción (Forrest, 2014).

Una de las ventajas del uso del microondas es la capacidad de tratar grandes cantidades de material, la capacidad de procesamiento continuo y el manejable ajuste de los parámetros del proceso, como la fuente de energía y el tiempo de tratamiento (Zanchet et al., 2012). Este proceso es capaz de convertir residuos de caucho como el EPDM en un compuesto utilizable en solo cinco minutos con un 90%-95% de recuperación (Fix SR, 1980).

El método de desvulcanización por microondas es uno de los más prometedores de los procesos disponibles (Scuracchio et al., 2007). Esto debido a las altas velocidades de procesamiento y por la poca variación de las propiedades originales. Sin embargo, resulta aún resulta difícil de operar debido al control del calor que genera.

3.2.4 Desvulcanización Biológica

Anteriormente, se han descrito los procesos de desvulcanización físicos, químicos y fisicoquímicos, alguno de los cuales se han ampliado su uso en la industria del reciclado el caucho. Sin embargo, debido a la emisión de CO₂ y otros subproductos como el SO_x de los procesos de desvulcanización comunes que afectan el calentamiento global, los procesos de desvulcanización biológica ha generado interés. El proceso biológico es un proceso ecológico

que utiliza la menor cantidad de energía. Los procesos de desvulcanización microbiana utilizan bacterias oxidantes y reductoras de azufre (Sato et al., 2004). Los enlaces de azufre se rompen con el uso de microorganismos. Para este proceso se necesita un biorreactor de temperatura controlada, en el que se mezclan polvos de caucho finamente molidos con cultivos de la bacteria apropiada. El mecanismo de rotura de los enlaces varía según la especie de bacteria utilizada en el proceso. El tiempo de contacto entre el residuo de caucho y la bacteria puede variar en un rango muy amplio, la cual puede durar desde aproximadamente diez días hasta unos cientos de días. Después del procesamiento, el caucho desvulcanizado recién formado se enjuaga adecuadamente para eliminar los microorganismos (Yikmis & Steinbüchel, 2012).

Uno de los obstáculos que tiene este proceso es la eliminación de los efectos antibacterianos de los agentes de curado y los antienviejimientos de los compuestos de caucho. Los agentes de curado como el monosulfuro de tetrametiluramo (TMTM) y el disulfuro de tetrametiluramo (TMTD), y agentes de antienviejimiento como el N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-p-fenilendiamina (Dusantox 6PPD) tienen efectos inhibidores sobre el crecimiento de bacterias desulfurantes. Por ello, un método común utilizado antes del método de desvulcanización biológica es la crio-trituración y la eliminación sucesiva de aditivos tóxicos mediante extracción con etanol (Sato et al., 2004; Tatangelo et al., 2016).

En un estudio realizado por Sato et al. (2004) se mostraron las primeras evidencias de escisión microbiana de los enlaces de sulfuro en caucho vulcanizado. La desvulcanización se logró mediante una nueva clase de microorganismos degradantes del caucho, pertenecientes a los basidiomicetos. En la prueba se usó hojas de caucho natural (NR) cortado en pequeños pedazos, a los cuales se pasó un proceso previo para ser inoculadas por cepas de *Ceriporiopsis subVermispora* y *Dichomitus squalens*. El cultivo se mantuvo a una atmósfera controlada al 70% de humedad durante 100, 150, 200 y 250 días. Después de cada período de cultivo, se recuperaron las láminas NR y se eliminó cuidadosamente el micelio fúngico que cubría la superficie. En la figura 3.6 se muestran las imágenes obtenidas por SEM de las superficies del NR que se sometió a prueba.

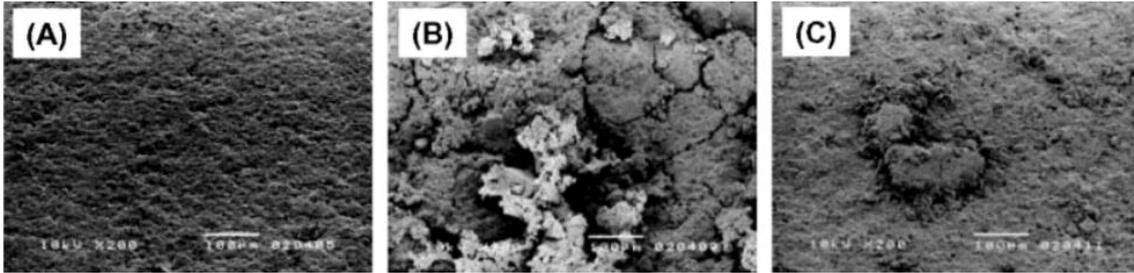


Figura 3.6. Micrografías electrónicas de barrido del caucho natural. (A) Incubado sin hongos durante 250 días. (B) Incubado por *C. Subvermispora* por 200 días. (C) Incubado por *D. Squalens* por 200 días (Sato et al., 2004).

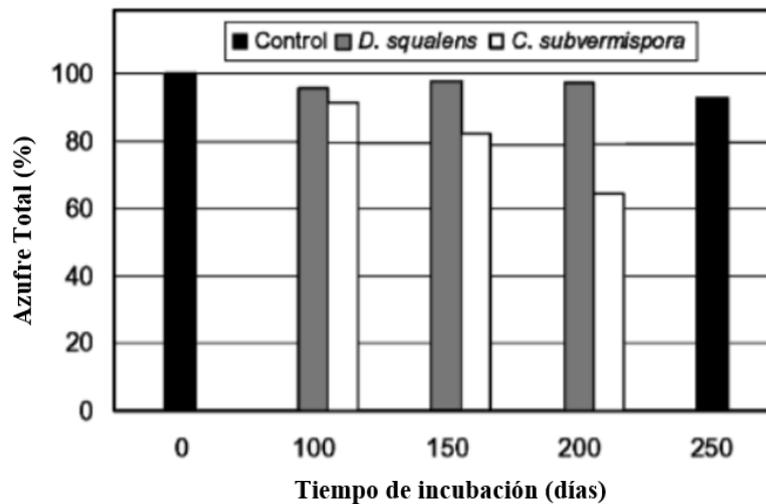


Figura 3.7. Evolución de los cambios en el contenido de azufre de las hojas NR durante el cultivo con *C. subvermispora* y *D. squalens* (Sato et al., 2004).

Nota: Se midió el contenido total de azufre de las hojas NR originales y las incubadas sin hongos.

Se pueden observar los buenos resultados en la desvulcanización del NR en la que se incubó cepas de *Ceriporiopsis subvermispora*.

Este método de desvulcanización es atractivo debido a su alto nivel selectivo. Sin embargo, encontrar el cultivo adecuado para obtener un procedimiento con una conversión aceptable es un proceso que necesitará un desarrollo previo (Castaño, 2012). Además, debido al tiempo tan largo que suelen tener algunos de estos procesos, aún no tiene aplicación industrial.

Capítulo 4: Tecnología en el proceso de molienda de caucho

4.1 Proceso primario

4.1.1 El *Cracker Mill*

El *Cracker Mill* es uno de las máquinas más usadas en la industria. Estas, también pueden ser usadas para moler los residuos de caucho en tamaños más finos. El residuo de caucho es un material elástico y cuando se cortan y luego se muelen, resisten la molienda más que el corte. El *Cracker Mill* fue diseñada para abordar estos retos. La máquina consiste en dos grandes rodillos corrugados que giran con una velocidad diferente. Las partículas de los residuos de caucho son atrapadas en la línea de contacto de los dos rodillos y se someten a una fuerza de cizallamiento. El material que ha sido procesado por los rodillos, pasa un proceso de tamizado. Las partículas que sobrepasan el tamaño de la malla se vuelven a procesar, esta acción se repite hasta que el tamaño de las partículas se el necesario para pasar el tamiz. Este procedimiento se realiza a temperaturas ambientales, sin necesidad de llevar al caucho a su temperatura de transición vítrea, por lo que se encuentra dentro del tipo de molienda a temperatura ambiente (Rouse, 2005).

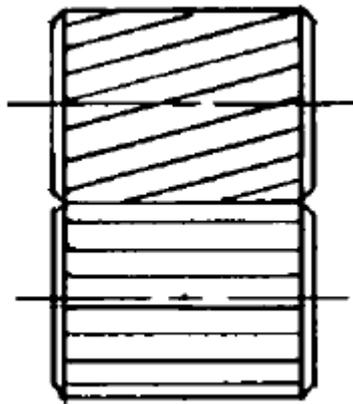


Figura 4.1. Diseño típico de rodillo de *Cracker Mill* (Rouse, 2005).

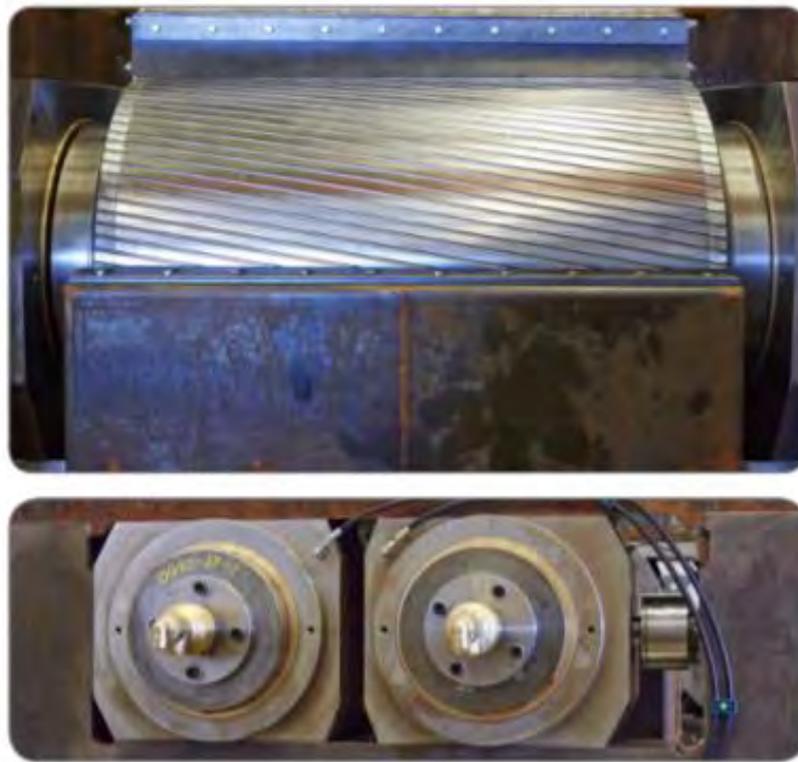


Figura 4.2. Imágenes del *Cracker Mill* de Eldan Recycling (Eldan Recycling, 2013).

4.1.2 El Molino de Martillos

El uso de los molinos de martillos es otra de las formas eficaces de reducir el tamaño del residuo de caucho. Los molinos de martillos pueden ser horizontales o verticales. Por lo general, estas máquinas requieren de una gran energía para funcionar. Las famosas máquinas *Tub Grinders* utilizan una configuración de molino de martillos para reducir el tamaño de los neumáticos fuera de uso. Los molinos de martillos verticales también están disponibles y tienden a estar en forma estacionaria en un sitio de planta. Con el transcurrir de los años, tanto los molinos horizontales y verticales se han colocado en remolques y se han utilizado como unidades portátiles en campo (Rouse, 2005).

Otro tipo de unidad usada especialmente en la trituración criogénica es el molino de impacto, el cual se muestra en la figura 4.3. Estas unidades utilizan martillos oscilantes para romper las partículas de caucho en estado vítreo. Están equipados con tornillos de alimentación variables y tamices internos, y su funcionamiento es predecible (Rouse, 2005).

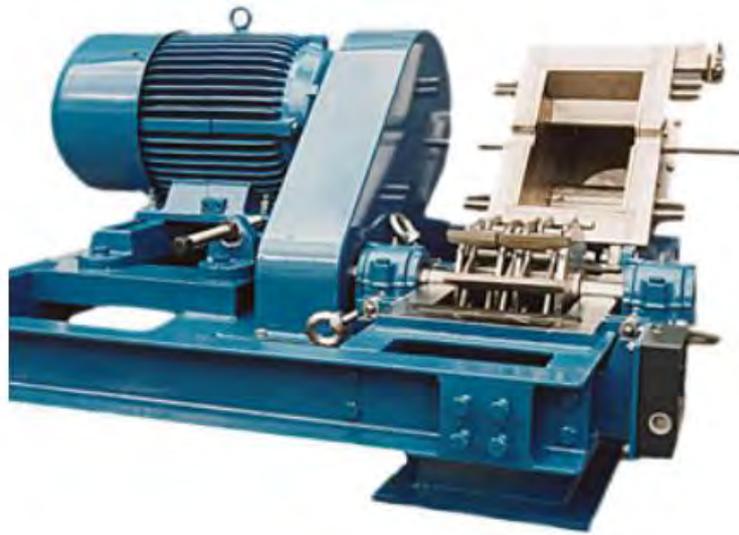


Figura 4.3. Molino de impacto Mikro Pulverizer (Hosokawa Micron, 2020).

4.1.3 Trituradoras de 4 ejes

Las trituradoras de cuatro ejes están equipados con ejes de trabajo, en los cuales están instalados cuchillas de corte. Esta trituradora está constituida por dos ejes superiores y dos inferiores, los superiores se encargan de alimentar y los inferiores del proceso de corte. Estas trituradoras proporcionan una zona de corte más grande en comparación a las trituradoras de dos ejes. Los dos pares de ejes existentes (alimentación y trituración) forman una cámara de trabajo con forma cónica. La ventaja de usar trituradoras de 4 ejes radica en el reprocesamiento simultáneo de diferentes tipos de materiales elásticos y de grandes dimensiones, así como materiales que poseen volumen libre; por ejemplo, latas, contenedores, tanques y otros. Las desventajas están relacionadas con el alto precio que se requiere para fabricar el gran número de cuchillas y el alto costo de manteniendo (Vatskicheva & Grigorova, 2017).

El triturador de cuatro ejes está conformado por la unidad de trituración, motorización, unidad de salida del producto, recuperación, dispositivo de seguridad. En fase de recuperación, los residuos que poseen dimensiones mayores a los agujeros de la criba serán devueltos al ciclo de trituración por los ganchos presentes en los discos de corte hasta obtener el tamaño necesario. Por ello, mientras más pequeño sean los agujeros de la criba que regula el tamaño del producto final, mayor será el número de veces que el material deberá pasar por el grupo de trituración. El dispositivo de seguridad previene posibles atascos y sobrecargas

del equipo mediante el cambio de giro de las cuchillas para evitar posibles daños a sus elementos. (ISVE, 2013a).

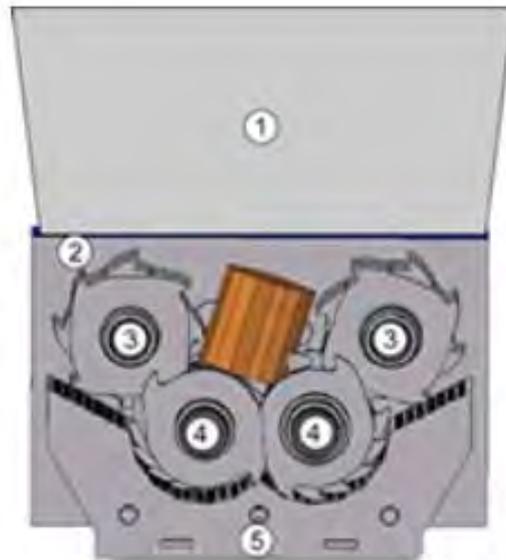


Figura 4.4. Esquema de una trituradora de 4 ejes (ISVE, 2013a).

4.1.4 Tritrador de 2 ejes

Los trituradores pesados de dos ejes, debido a su baja velocidad, poseen un torque muy alto. Esta característica otorga al equipo de una capacidad de corte muy alta. Está compuesta por una cámara de trituración de dos ejes en los cuales se han instalado cuchillas rotativas y además posee peines distanciadores. Dada sus características, estos equipos se pueden utilizar para triturar deferentes tipos de materiales. En su mayoría, estas trituradoras están compuestas por una unidad de carga, unidad de trituración en el que se encuentran los ejes con los elementos cortantes, motorización y el dispositivo de seguridad. Este último, es un elemento de seguridad que tiene la función de modificar el movimiento de los discos de corte para prevenir una sobrecarga y dañar sus elementos (ISVE, 2013b).

Las trituradoras de dos ejes realizan un efecto de tijera. Una ventaja de las trituradoras de doble eje es su alta capacidad productiva (Vatskicheva & Grigorova, 2017)

4.1.4.1 Partes de un triturador de 2 ejes

En las siguientes líneas se describirán las partes que conforman el triturador de 2 ejes. Estas partes serán indicadas en la imagen 4.5.

Unidad de carga:

Esta unidad está conformada por la tolva (1).

Unidad de trituración:

En la unidad de trituración se encuentran dos ejes que poseen dispositivos de corte. Estos dispositivos son discos de corte (3) que poseen garras o ganchos (2). Los ganchos tienen la función de triturar, desgarrar y cortar el residuo debido al movimiento de los ejes, los cuales giran en sentido contrario.

Los distanciadores (4) evitan la obstrucción durante el procesamiento y favorecen la liberación del material.

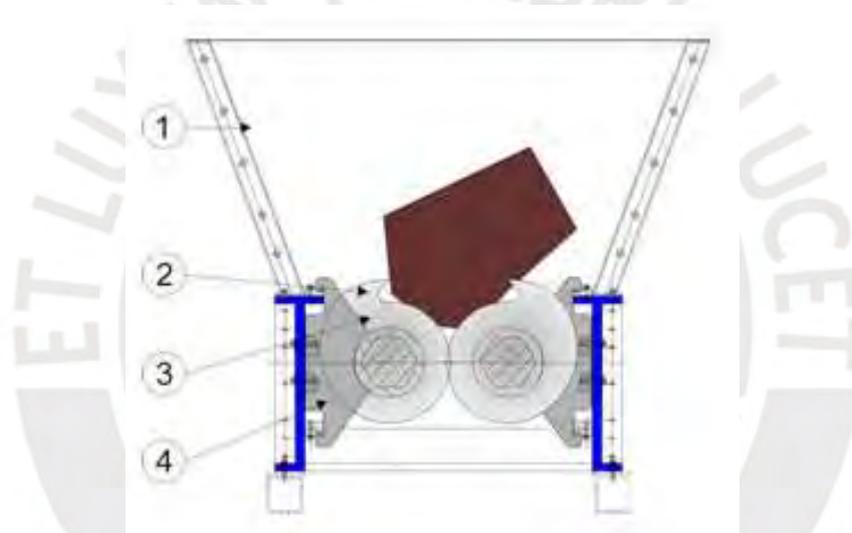


Figura 4.5. Esquema de una máquina trituradora de 2 ejes (ISVE, 2013b).

4.1.4.2 Pruebas realizadas en trituradoras

En el 2017, Stalin Mueses presenta el diseño una máquina trituradora de caucho para obtener granulometría fina como trabajo de tesis para obtener el título de Ingeniero Mecánico. Esta máquina fue diseñada para triturar pedazos de neumáticos de 200mm de largo, 100mm de largo y un espesor de 15mm, hasta alcanzar una granulometría de 1-3mm. La velocidad de producción de esta máquina es de 15kg/h. Para el diseño de esta máquina se usó una trituración por cuatro ejes y para cernir los granos obtenidos se usó una criba cuádruple media luna. Para la alimentación del material a la máquina se usó una tolva trapezoidal abierta. El material ingresaba a través de la tolva y era triturado por las cuchillas hasta que

obtenga el tamaño adecuado para poder atravesar la malla de la criba colocada debajo y al ras de las cuchillas. De esta forma las cuchillas inferiores harán recircular el material que aún no posee el tamaño adecuado para seguir triturándolo hasta obtener el tamaño adecuado. Además, Mueses implementa una inversión de giro al motor que evita el atascamiento y permite continuar con el proceso normalmente (Mueses, 2020).

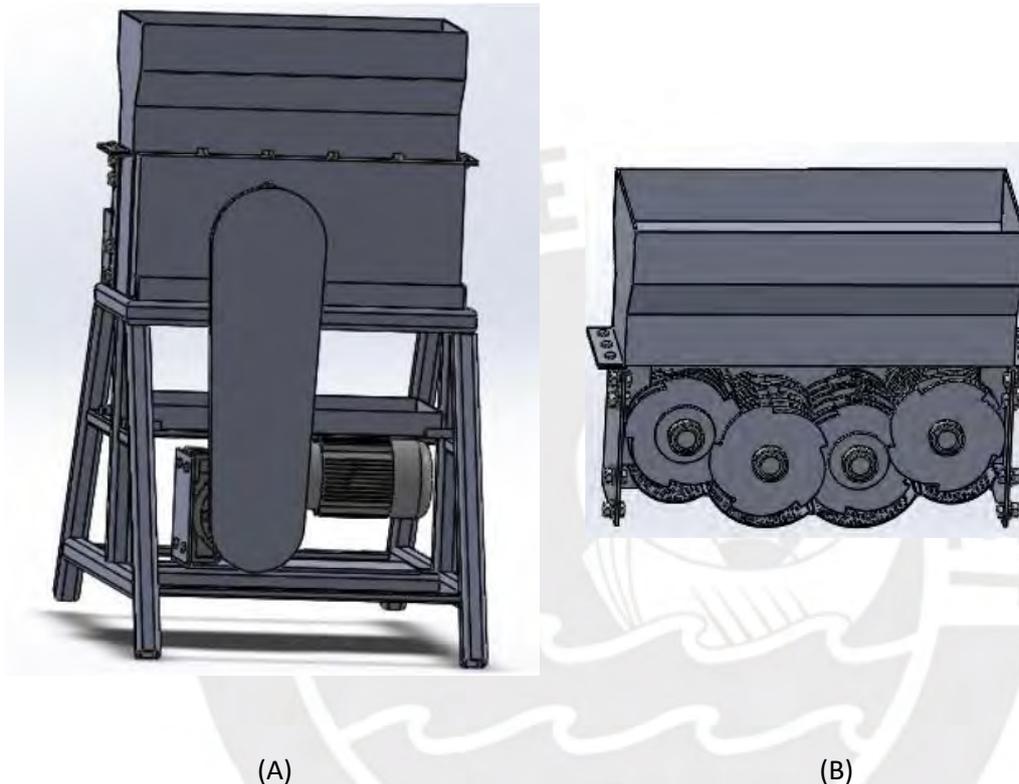


Figura 4.6. (a) Vista general de la máquina trituradora de caucho para la obtención de granulometría fina. (b) Vista de corte del mecanismo de trituración (Mueses, 2020).

4.2 Procesamiento Secundario

4.2.1 Máquina Granuladora o Molino de cuchillos

Los molinos de cuchillos o también conocidos como granuladores de cuchilla son equipos que constan de un rotor en el cual se instalan cuchillas, las cuales al girar se cruzan con unas cuchillas fijas instaladas. El residuo de caucho pasará entre la cuchilla de rotor y la fija, las cuales provocarán su corte. Estos elementos se encuentran asilados por medio de una carcasa llamada cámara de corte. La alimentación del molino podrá ser realizada por gravedad o mediante alimentación forzada con la ayuda de otros elementos. Las partículas del residuo

luego de ser cortada múltiples veces serán clasificada por una criba circular. El material, luego de la clasificación será acumulado o enviado a un nuevo proceso (Cárdenas et al., 2012). Además, estos molinos poseen volantes de inercia, lo cual otorga inercia adicional al equipo de modo que le permite almacenar energía cinética. Esta energía cinética almacenada se aprovecha en el corte para así evitar cambios de velocidades bruscos en el giro.

El diseño del granulador de residuos se divide en cuatro subsistemas separados. Estos son responsables de las partes de la máquina que cumple una función específica (Ravindran et al., 2019). Estos subsistemas son:

Transmisión de potencia. Este sistema abarca todas las partes de la máquina necesarias para transmitir la energía mecánica al sistema de corte o granulación

Cámara de corte o granulación. Este sistema interactúa directamente con el material para cortarlo en trozos pequeños. Es responsable de cortar el plástico como también de expulsar los gránulos luego de que estos alcancen un tamaño uniforme.

Sistema de alimentación del material / estructura. Involucra las partes de la máquina que se encargan de abastecer de material y guiarlo adecuadamente a la cámara de corte. Incluye la tolva, canales y cualquier mecanismo utilizado para sujetar la tolva y superficies superiores de la cámara de corte.

Sistema eléctrico. Sistema que abarca los componentes necesarios para convertir la energía eléctrica. Esto incluye la caja eléctrica, interruptores de seguridad, placa de circuito, motor y microcontrolador.

4.2.1.1 Tipos de granuladores de plástico

Si bien el concepto de funcionamiento de los granuladores es el mismo, se pueden encontrar fabricantes que ofrecen granuladores con varios diseños de cámara de corte y disposiciones de cuchillas. En general, se pueden diferenciar principalmente tres tipos de granuladores:

Tabla 4.1. Tipos de granuladores según el diseño de corte.

Tipo de corte	Descripción
Corte de doble ángulo	Es también llamado corte de doble tijera. En este tipo de granulador, las cuchillas de rotor recto se alinean en paralelo en un ligero ángulo. Las cuchillas fijas también serán alineadas con el mismo ángulo, pero en sentido opuesto a las cuchillas del rotor. Esto asegura un espacio de corte constante a lo largo de toda la longitud de las cuchillas, lo que da como resultado una reducción del aumento de la temperatura durante la granulación y un consumo de energía mínimo (Machine Plastic Recycling, 2020). La mayoría de fabricantes recomiendan el corte de doble ángulo ya que esta geometría en combinación con un diseño de rotor abierto proporciona cortes más limpios con menos partículas finas, menos ruido y mayores capacidades.
Rotor tipo Chevron o V	Como su nombre lo indica, los motores de tipo Chevron tienen cuchillas granuladoras dispuestas en forma de V. El filo está en el interior de la V con cuchillas fijas también de la misma forma. El corte del comienza inicialmente en los bordes exteriores y se unen en un solo punto. El granulador de doble ángulo que es ideal cuando las cuchillas están afiladas; sin embargo, cuando las cuchillas pierden el filo, gran parte del material se empuja a un lado de la cámara de corte del granulador. A medida que el granulador continúa funcionando, un lado de los cuchillos se volverá más opaco y provocará un desgaste desigual, mayor fricción, mayor consumo eléctrico y partículas más finas (Machine Plastic Recycling, 2020). Por otro lado, un granulador de tipo V continúa empujando al material dentro de la cámara de corte (hacia el centro) incluso si las cuchillas están desafiladas. A medida que las cuchillas del rotor pasan por las cuchillas fijas, sujetan las piezas de plástico más grandes dentro del área de corte decreciente lo que resuelve otro problema de los granuladores de doble ángulo.
Rotor helicoidal	En un granulador de rotor helicoidal, las cuchillas están dispuestas en un diseño en espiral en un rotor cerrado. A diferencia de los rotores abiertos de los tipos anteriores, lo cuales son muy adecuados para la chatarra de plástico de inyección o extrusión, un diseño de rotor robusto puede soportar mayor carga de impacto, adecuado para granular componentes gruesos (Machine Plastic Recycling, 2020).

Nota: Información basada en (ASG Plastic Recycling Machine, 2013).

4.2.1.2 Cámara de corte

Esta es la unidad fundamental de este equipo, debido a que será aquí donde se llevará acabado el proceso de granulado del material. El residuo de caucho ingresa a la cámara de corte para ser cortado por las cuchillas del rotor. Debido a la velocidad del rotor, las partículas que se van cortando son lanzadas a la pared de la cámara (12), luego este material cae hacia una pared inclinada (6) y este conduce al material nuevamente entre la cuchilla de rotor y la cuchilla estática ensamblada en la base de cuchilla (7), una porción del material es cortado. El material que es cortado por las cuchillas del rotor y de caja será arrastrado hasta llegar a la segunda cuchilla estática ensamblada en la otra base de cuchilla (9), donde se vuelve a cortar el residuo. El nuevo material cortado es lanzado nuevamente hacia la pared de la cámara. El ciclo se repite continuamente y cesa cuando las partículas del residuo posean un tamaño menor a los agujeros de la criba instalada (10) (Cárdenas et al., 2012)

En la industria se pueden encontrar distintos tipos de cámaras de corte, esto está en función del tipo de material a procesar y de las dimensiones que posea. Los elementos generales se presentan en la figura 4.7.

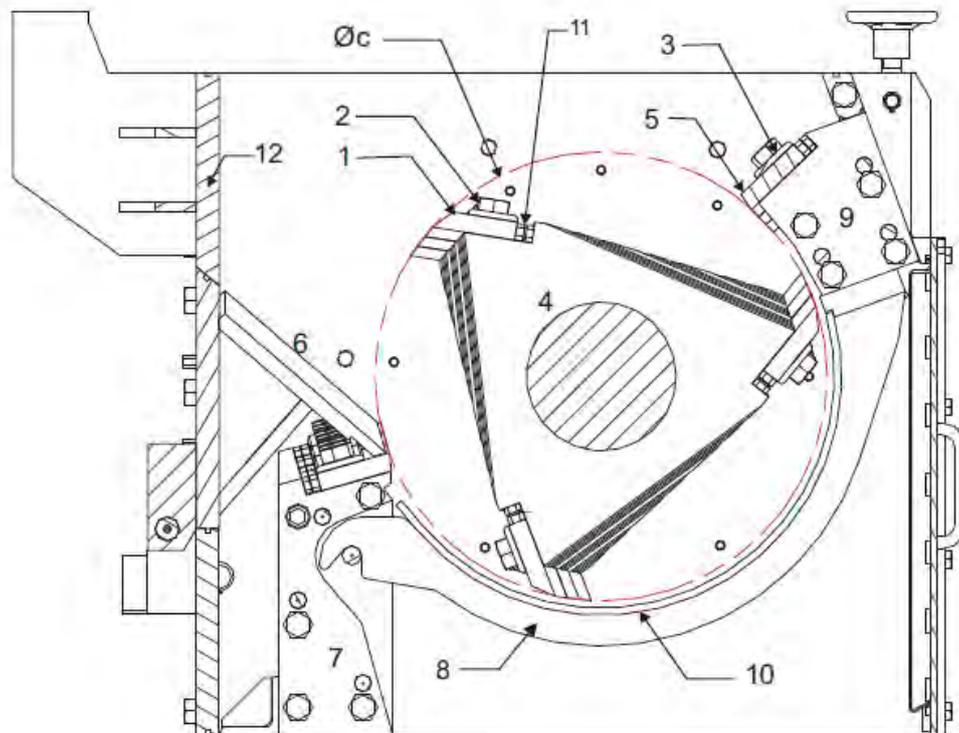


Figura 4.7. Sección de la cámara de corte de un granulador de termoplásticos (Cárdenas et al., 2012).

4.2.1.3 Tipo de rotores en molinos de cuchillos

Los molinos por lo general se denominan de acuerdo a las características del rotor. Por ejemplo 2030, esto indica que el rotor posee una circunferencia de corte de 200 mm y la longitud de corte es de 300 mm. Después de estos números, el tipo de rotor se identifica a través de un grupo de letras. Además, se suele indicar el número de dientes en la sección axial y el número de dientes horizontal. El rotor puede ser recto (CR), corte en ángulo (FA), corte en “V” (CH), gradual o escalonado y con corte recto (EHD), gradual con corte en ángulo (ST), gradual con corte en ángulo y holgura intermedia (FAP).

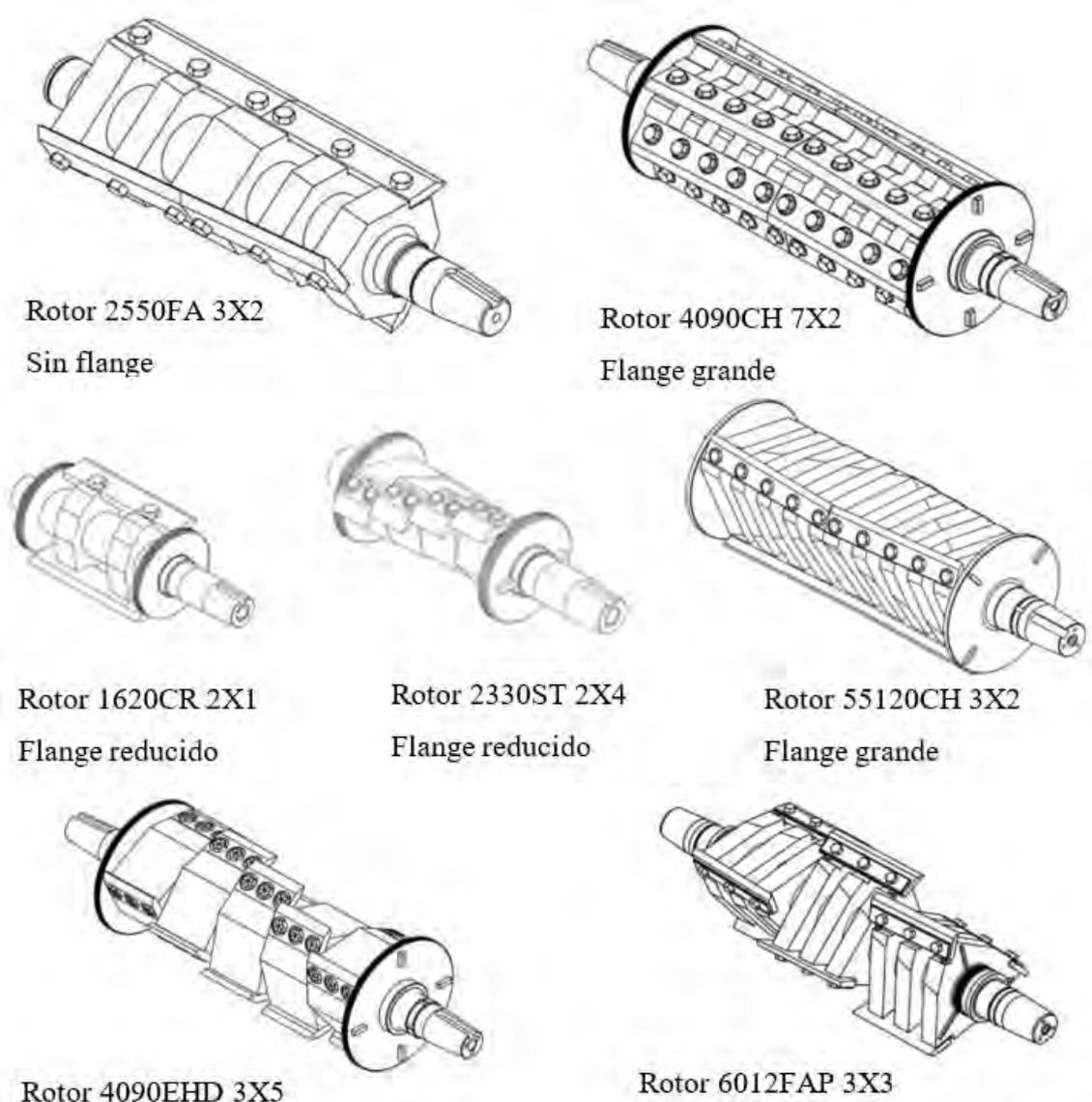


Figura 4.8. Diferentes tipos de rotores de un molino de cuchillas (PAGANI, 2013).

4.2.2 Granulador de rotor de dientes múltiples con cuchillas de alimentación

Esta máquina es similar al molino de cuchillas, posee los mismos subsistemas mencionados anteriormente, los cuales son: transmisión de potencia, cámara de corte o granulación, sistema de alimentación del material / estructura, sistema eléctrico. La diferencia principal radica en la cámara de granulación y en la velocidad de giro. Este tipo de granulador son de muy baja velocidad, la cuales oscilan de 15 a 35 rpm (Moore, 2019). Están principalmente diseñados para granular los residuos del moldeo de plásticos directamente adyacentes a la máquina del proceso. La función del granulador se puede describir de la siguiente manera:

- a. El material residual, el cual deberá estar libre de metales y contaminantes, se introduce por el embudo (A) del granulador.
- b. Los residuos caen a través de la tolva (B) hacia la carcasa de la cámara de corte (C).
- c. La cámara de corte está compuesta por un rotor y unas cuchillas fijas (F). En el rotor están montadas las cuchillas giratorias de múltiples dientes (D). El rotor está provisto también de una o varias cuchillas o ganchos de alimentación (E). Los ganchos de alimentación atrapan el material residual y este se granula entre las cuchillas giratorias de múltiples dientes y las cuchillas fijas de la cámara de corte. La carcasa de la cámara de corte esta provista de rascadores (G). Los rascadores evitan que el granulado terminado se rechace. Las cuchillas de múltiples dientes, los ganchos de alimentación y los rascadores deben invertirse, rectificarse o cambiarse cuando sea necesario. Esto es debido a que el corte de los residuos se realiza hacia un solo lado.
- d. El tamaño del granulado está determinado por el tamaño del cepillo de cuchillos y los rascadores. Los cuchillos y los rascadores se pueden cambiar fácilmente para obtener el tamaño de granulado requerido.
- e. El granulado pasa a través de la carcasa de la cámara de corte hasta el contenedor de gránulos (H), que recoge el granulado terminado.

Debido al diseño de este granulador, este prescinde de rejillas para clasificar el granulado. La empresa fabricante de granuladores Wittmann enuncia una serie de ventajas de este tipo de granulador, la cuales son (Wittmann, 2017):

- Debido a su baja velocidad disponen de un mayor torque para el proceso de corte.

- Menor calentamiento del material, la estructura del plástico que se granula no será deteriorado.
- Genera menos polvos: poco residuo
- Enérgicamente eficiente
- Funcionamiento silencioso
- Un ensamble práctico, lo cual facilita el desmontaje cuando ser requiere una limpieza de la máquina.



Figura 4.9. Granulador de cuchillas de múltiples dientes y ganchos de alimentación (CONAIR, 2017)

4.2.2.1 Cuchillas giratorias de múltiples dientes

Estas cuchillas están disponibles por segmentos de tamaño establecido. Según las dimensiones de la caja de corte, se pueden montar sobre el rotor desde 2, 3, 4 o hasta 9 segmentos de cuchillas. El granulador nunca debe ser usado con las cuchillas desafiladas, por ello estas deben afiladas o cambiadas de ser necesario.

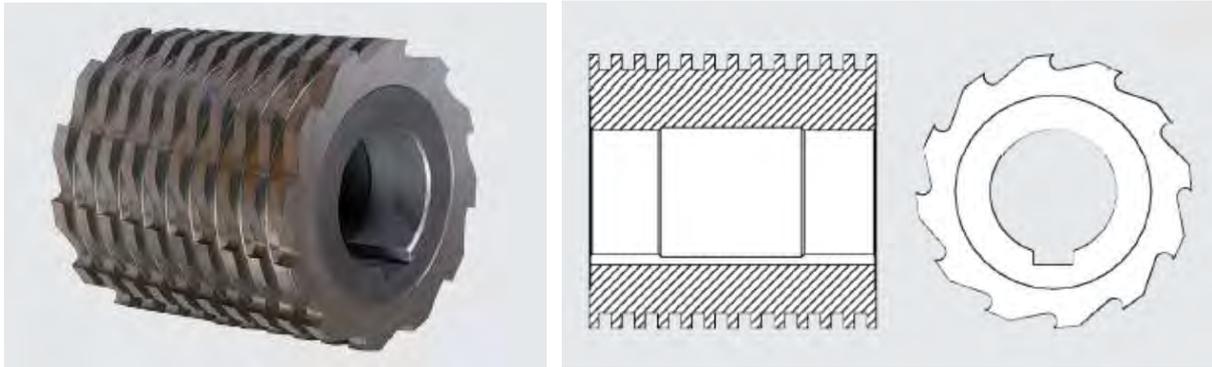


Figura 4.10. Segmento de cuchilla de múltiples dientes (CONAIR, 2017)

4.2.2.2 Cuchillas/ganchos de alimentación

El rotor está provisto de uno o varios ganchos de alimentación. Estos están montados entre los segmentos de cuchillas. El rotor puede estar provisto de 1, 2, 3 o 7 ganchos de alimentación rotativos, dependiendo del tipo de carcasa del cortador. Los ganchos de alimentación giratorios son reversibles. Esto significa que los ganchos de alimentación se podrán invertir una vez antes de ser cambiados. Debido al diseño de este granulador, este prescinde de rejillas para clasificar el granulado.



Figura 4.11. Gancho de alimentación del granulador (CONAIR, 2017).

4.3 Proceso terciario

4.3.1 Molino Húmedo

La molienda húmeda es probablemente el método más eficaz para producir polvo de caucho fino en una sola unidad. Los excedentes de este molino se pueden volver a procesar a la máquina eficientemente, por lo que se logrará una conversión total. Las únicas pérdidas de material existentes son ocasionadas a la manipulación de estos por parte del operario. Esta tecnología ha evolucionado a lo largo de los últimos 30 años, las cuales empezaron a partir del proceso de Gould. La compañía Goodyear (*Goodyear Tire and Rubber Company*) avanzó con el trabajo de Gould. En sus patentes, el proceso desarrollado por Goodyear se afirmaba obtener un tamaño de partícula menor a las 15 micras; sin embargo, en sus operaciones en Ohio, solo se produjo comercialmente partículas de caucho de malla 40 (420 micras). Una pequeña fracción del particulado de un tamaño menor a las 15 micras fue procesada; sin embargo, el proceso no era económicamente viable para producir cantidades razonables comercialmente. Se necesita desarrollar equipo muy sofisticado para tales tamaños de partículas. Posteriormente, *Rouse Polymerics* refinó aún más y comercializó el proceso de molienda húmeda en una tecnología de alta velocidad para producir partículas de caucho de grados mayores a la malla 80 (120, 140, 170 y 200) con tasas de procesamiento de 10 mil libras por hora (Rouse, 2005).

4.3.2 Fresadora de polvo fino de caucho

La fresadora de caucho es una máquina ampliamente utilizada para obtener polvo fino de caucho. Estos equipos convierten los gránulos de caucho con un tamaño entre 1 a 4 mm en polvo de caucho con un tamaño de malla de 30 a 120 en un molienda a temperatura ambiente. La máquina utiliza carburo de tungsteno como superficie de fresado, la base está diseñada para soportar golpes y tener una considerable vida en uso. En general, estas máquinas son compactas y utilizan baja potencia. Posee un sistema de enfriamiento de agua por circulación interna para garantizar la temperatura ideal para los discos de fresado durante la producción, el polvo de caucho no se quemará ni se pegará. (SUMAC, 2020).



Figura 4.12. Máquina resadora de polvo fino de caucho (SUMAC, 2020).



CONCLUSIONES

Los cauchos son materiales con características únicas. Estas características varían de acuerdo a la composición química que poseen, la cuales cambian según la aplicación del producto final. Debido a esto, los métodos estandarizados existentes para medir las propiedades del caucho son únicos y pueden ser usados solo en este tipo de materiales.

Debido a su composición estos materiales tienen un proceso de degradación muy lento, por lo que es necesario un método de reciclaje de los residuos obtenidos. El primer proceso realizado para comenzar el correcto reciclaje de estos materiales deberá ser la clasificación del residuos. Debido a las diferentes aplicaciones, estos materiales tienen diferentes composiciones químicas y materiales de refuerzo como el metal o tela. Según esta clasificación, el proceso de reducción de tamaño y molienda puede prescindir de un proceso de separación de metales y tela entre las etapas de procesamiento ya sea primario, secundario o terciario. Además, los diferentes polímeros usados en su composición tienen distintas propiedades mecánicas, por ello, las máquinas apropiadas para cada tipo de residuo podrían ser diferentes. Por ejemplo, el caucho natural tiene mayor resistencia que el isopreno (IR), por lo tanto, podría analizarse la necesidad de un mayor número de etapas de molienda para el caucho natural. Esto se debe a que, al ofrecer mayor resistencia, los equipos se verán expuestos a un mayor desgaste; además, el calor producido en la molienda haría elevar la temperatura peligrosa para la degradación del material.

Luego de la clasificación del residuo, se deberá evaluar el proceso de molienda. Para esto, se debe haber definido la oferta que se dispone, ya que se deberá establecer la cantidad de procesamiento que se deberá de realizar y con esto seleccionar el equipo idóneo. Otro factor importante es definir el producto final. Si bien existe cierta demanda de gránulos de caucho de 10 mm, la mayoría de aplicaciones requieren un material de malla más fino, los cuales varían típicamente en el rango de 0.6-4 mm (malla 5-30) (Reschner, 2008). Esto también definirá el equipo que deberá ser usado especialmente en el procesamiento secundario y terciario. Este mismo factor también define el método de molienda a utilizar, ya que según las características de la partícula obtenida en la molienda será seleccionado para una aplicación. Por ejemplo, el método de procesamiento del caucho de desecho afecta significativamente la reacción del caucho con el asfalto y las propiedades resultantes del aglutinante de caucho y asfalto. Se encontró que la morfología era el factor importante en estas aplicaciones. Las partículas de caucho de superficie porosa, de baja densidad aparente, dan digestiones de

asfalto-caucho con una alta recuperación elástica deseable; mientras que las partículas angulares de caras lisas, de alta densidad aparente, dan digestiones con malas propiedades elásticas (Roberts et al., 1989). Por ello, se desaconseja el uso de polvo de caucho obtenido por procesos criogénicos en mezclas del caucho con el asfalto.

Del estudio de los procesos de desvulcanización se concluye lo siguiente. Los procesos de desvulcanización de caucho han sido estudiados para diversos tipos de cauchos y estos han sido aplicados también para las distintas composiciones, ya sea con material de relleno o sin material de relleno. Por ello, antes de aplicar a gran escala un proceso en específico, se deberá evaluar la afinidad del material que se requiere desvulcanizar, ya que cada proceso de caucho posee características particulares que varían dependiendo del tipo de caucho y del tipo de composición química que este contenga. Por ejemplo, como se ha mencionado en el apartado 2.2.3, el método de desvulcanizado por microondas es uno de los más promisorios de los métodos existentes; sin embargo, una condición necesaria para que el proceso de desvulcanización se produzca es que el tipo de caucho a desvulcanizar sea un caucho polar. Por ello, antes de realizar un proceso de desvulcanización por microondas se deberá evaluar el tipo de residuo de caucho a procesar. Además, la composición química también interviene en la efectividad del proceso. En el mismo método por microondas, es posible lograr una buena efectividad en la desvulcanización de caucho no polares debido al efecto de algunos aditivos y rellenos, como el negro humo o negro de carbón, permiten la desvulcanización por este método.

BIBLIOGRAFÍA

- Adhikari, J., Das, A., Sinha, T., Saha, P., & Kim, J. K. (2019). Grinding of Waste Rubber. En J. K. Kim, P. Saha, S. Thomas, J. T. Haponiuk, & M. K. Aswathi (Eds.), *Rubber Recycling Challenges and Developments* (pp. 1–23).
<https://doi.org/doi:10.1039/9781788013482-FP007>
- ASG Plastic Recycling Machine. (2013). *Types of Granulators - Plastic Granulator*. Plastic Granulator. <http://www.plasticgranulator.org/types-of-granulators/>
- ASTM D1415-18. (2018). *Standard Test Method for Rubber Property—International Hardness*, ASTM International. ASTM International.
- ASTM D412-16. (2016). *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension*. ASTM International.
- ASTM D624-00(2020). (2020). *Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers*. ASTM International.
- Baldoceda, A. (2014). Observaciones de palabras aimaras, quechuas y puquinas en el Diccionario de la lengua española de la Real Academia Española de la 23.a edición, 2014. *Letras*, 104–123. <https://doi.org/https://doi.org/10.30920/letras.87.126.6>
- Benko, D. A., & Beers, R. N. (2002a). *Surface devulcanization of cured rubber crumb* (Patent Núm. US6462099B1).
- Benko, D. A., & Beers, R. N. (2002b). *Surface devulcanization of cured rubber crumb* (Patent Núm. US6387965B1).
- Benko, D. A., & Beers, R. N. (2002c). *Surface devulcanization of cured rubber crumb* (Patent Núm. US6380269B1).
- Brown, R. (2018). *Physical test methods for elastomers*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-66727-0>
- Cárdenas, D., Shomar, B. S., & Solorio, A. (2012). *Análisis de cuchillas de molino para termoplásticos MOD. 2650 y diseño para una mayor duración* [Tesis de pregrado]. Instituto Politécnico Nacional.

- Castaño, N. (2012). *Incorporación de residuos de caucho vulcanizado pos industrial obtenidos por trituración mecánica a mezclas puras de EPDM* [Maestría]. Universidad EAFIT.
- CompromisoRSE. (2014). *Del neumático se aprovecha todo (Acción Social-Medio Ambiente)*. <https://www.compromisorse.com/rse/2014/04/03/del-neumatico-se-aprovecha-todo/>
- CONAIR. (2017). *S Series Granulators* (p. 100). CONAIR. <https://www.conairgroup.com/wp-content/uploads/2018/03/UGG050-0517-S-SeriesNCM.pdf>
- De, D., Maiti, S., & Adhikari, B. (1999). Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM). II. Comparative evaluation of reclaiming process of NR vulcanizate by RRM and diallyl disulfide. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(14), 2951–2958. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990929\)73:14<2951::AID-APP19>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990929)73:14<2951::AID-APP19>3.0.CO;2-B)
- De, S., & Antony, P. (2001). Thermoplastic Elastomers. En Sadhan De & J. White (Eds.), *Rubber Technologist's Handbook* (pp. 87–125). RAPRA Technology Limited.
- Dierkes, W. K. (2005). Untreated and Treated Rubber Powder. En *Rubber Recycling* (pp. 127–154). Taylor & Francis Group.
- Drobny, J. (2014). *Handbook of Thermoplastic Elastomers* (J. Drobny (ed.); 2a ed.).
- Eldan Recycling. (2013). *Eldan Cracker Mill* (p. 2). https://www.eldan-recycling.com/sites/default/files/Cracker Mill_0.pdf
- Fang, Y., Zhan, M., & Wang, Y. (2001). The status of recycling of waste rubber. *Materials and Design*, 22(2), 123–127. [https://doi.org/10.1016/s0261-3069\(00\)00052-2](https://doi.org/10.1016/s0261-3069(00)00052-2)
- Fix SR. (1980). Microwave devulcanization of rubber. *Elastomerics*, 112(6), 38–40.
- Forrest, M. (2014). *Recycling and Re-use of Waste Rubber* (Smithers Rapra Technology Ltd (ed.); 1a ed.).
- Hatano, Y., & Okuda, M. (1987). *Method of desulfurizing rubber by ultrasonic wave* (Patent Núm. JPS62121741A).
- Hosokawa Micron. (2020). *Molinos de martillos*. <https://www.hosokawamicron.es/novedades/publicaciones/molinos-de-martillos.html>

- Hunt, L. K., & Kovalak, R. R. (1999). *Devulcanization of cured rubber* (Patent Núm. 5,891,926). <https://patents.google.com/patent/US5891926A/en>
- Integrated Waste Management Board. (2004). Evaluation of Waste Tire Devulcanization Technologies. En *Environmental Protection*.
- International Rubber Study Group. (2020). *Global Rubber Industry*.
<http://www.rubberstudy.com/welcome>
- Isayev, A. I., Chen, J., & Tukachinsky, A. (1995). Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 68(2), 267–280.
<https://doi.org/10.5254/1.3538741>
- Isayev, A. I., & Ghose, S. (2005). Ultrasonic Devulcanization of Used Tires and Waste Rubbers. En A. I. Isayev, S. De, & K. Khait (Eds.), *RUBBER RECYCLING*. Taylor & Francis Group.
- Isayev, A. I., Liang, T., & Lewis, T. M. (2014). Effect of particle size on ultrasonic devulcanization of tire rubber in twin-screw extruder. *Rubber Chemistry and Technology*, 87(1), 86–102. <https://doi.org/10.5254/RCT.13.87926>
- Isayev, A. I., Yushanov, S. P., & Chen, J. (1996). Ultrasonic devulcanization of rubber vulcanizates. I. Process model. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(5), 803–813.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960131\)59:5<803::AID-APP7>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960131)59:5<803::AID-APP7>3.0.CO;2-%23)
- ISO 34-1. (2015). *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tear strength — Part 1: Trouser, angle and crescent test pieces*.
- ISO 34-2. (2015). *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tear strength - Part 2: Small (Delft) test pieces*.
- ISO 37. (2017). *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties*.
- ISO 48-1. (2018). *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of hardness — Part 1: Introduction and guidance*.
- ISO 48-2. (2018). *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of hardness — Part 2: Hardness between 10 IRHD and 100 IRHD*.

- ISVE. (2013a). *Trituradoras industriales de cuatro arboles*. ISVE Recycling.
<https://www.isverecycling.com/es/trituradoras-industriales-de-cuatro-arboles/>
- ISVE. (2013b). *Trituradores pesados de 2 ejes - Molinos Trituradoras*. ISVE Recycling.
<https://www.isverecycling.com/es/descripcion-de-la-maquina-trituradoras-de-2-arboles/>
- James Walker. (2017). *Elastomer Engineering Guide*. En *James Walker*.
- Karger-Kocsis, J., Mészáros, L., & Bárány, T. (2013). Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*, 48(1), 1–38.
<https://doi.org/10.1007/s10853-012-6564-2>
- Kawabata, N., Okuyama, B., & Yamashita, S. (1981). Reclamation of vulcanized rubber by chemical degradation. XV. Degradation of vulcanized synthetic isoprene by the phenylhydrazine–iron (II) chloride system. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(4), 1417–1419. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070260431>
- Khin, A. A., & Thambiah, S. (2015). Natural rubber prices forecasting using simultaneous supply-demand and price system equation and VECM model: between theory and reality. *2nd International Conference on Agriculture and Forestry*, 1, 184–195.
<https://doi.org/10.17501/icoaf2015-1120>
- Kohler, R., & O’Neill, J. (1997). New solid-state shear extrusion pulverization process for used tire rubber recovery. *Rubber World*, 216(2), 34–36.
<https://www.thefreelibrary.com/New+technology+for+the+devulcanization+of+sulfur-cured+scrap...-a019441748>
- Llanos, J., Luján, S., & Ponce, M. (2016). *Recicladora Y Trituradora De Llantas En Desuso Para Su Comercialización En El Mercado Peruano* [Tesis de pregrado]. Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas.
- Machine Plastic Recycling. (2020). *Plastic Granulator*. Plastic Recycling Machine.
<https://www.plasticrecyclingmachine.net/plastic-granulator/>
- Magallanes, R., & Guillén, I. (2015). *Experiencias En El Tratamiento De Neumáticos Fuera De Uso En Iberoamérica*.
- MAINCASA. (2013). *Cátalogo Reciclado*.
maincasa.com.mx/Diseño/Catalogos/Originales/catalog_plasticos_reciclado_2020.pdf

- Meseguer-Valdenebro, J., Portoles, A., & Martínez-Conesa, E. (2020). Revisión de los principales tipos de elastómeros y ensayos normalizados. *Revista Iberoamerica de Polímeros*, 21(2), 75–95.
- Moore, S. (2019). *Slow speed ahead for scrap granulation*. Plasticstoday. <https://www.plasticstoday.com/recycling/slow-speed-ahead-scrap-granulation/6500655961851>
- Mueses, S. (2020). *Máquina trituradora de caucho para la obtención de granulometría fina* [Tesis de pregrado]. Universidad Técnica del Norte.
- Myers, R. D., Nicholson, P., MacLeod, J. B., & Moir, M. E. (1997). *Rubber Devulcanization Process* (Patent Núm. 5,602,186). <https://patentimages.storage.googleapis.com/14/d6/be/efea5b3b658567/US5602186.pdf>
- Novotny, D., Marsh, R. L., Masters, F. C., & Tally, D. N. (1978). *Microwave devulcanization of rubber* (Patent Núm. 4,104,205).
- Okuda, M., & Hatano, Y. (1987). *Method of desulfurizing rubber by ultrasonic wave* (Patent Núm. JPS62121741A).
- PAGANI. (2013). *Soluciones para el reciclado del plástico* (p. 16). PAGANI. http://www.maximo.com.mx/pdf/Catalogo_Pagani_Shini_2013.pdf
- Parlamento Europeo. (2020). *Gestión de residuos en la UE: hechos y cifras (Infografía)*. Noticias Parlamento Europeo. <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20180328STO00751/gestion-de-residuos-en-la-ue-hechos-y-cifras-infografia>
- Pehlken, A., & Essadiqi, E. (2005). Scrap Tire Recycling in Canada. *CANMET-MTL*. <https://doi.org/10.13140/2.1.1941.8400>
- Pelofsky, A. H. (1973). *Rubber reclamation using ultrasonic energy* (Patent Núm. 3,725,314).
- Presti, D. Lo. (2013). Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*, 49, 863–881. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.007>
- Rahman, M. (2004). *Characterization of Dry Process Crumb Rubber Modified Asphalt Mixtures* [Thesis for the degree of Doctor of Philosophy]. University of Nottingham.

- Rajan, V. V., Dierkes, W. K., Joseph, R., & Noordermeer, J. W. M. (2006). Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. *Progress in polymer science*, 31(9), 811–834.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.003>
- Ravindran, A., Scsavnicki, S., Nelson, W., Gorecki, P., Franz, J., Oberloier, S., Meyer, T. K., Barnard, A. R., & Pearce, J. M. (2019). Open Source Waste Plastic Granulator. *Technologies*, 7(74), 21. <https://doi.org/10.3390/technologies7040074>
- Reschner, K. (2008). *Scrap Tire Recycling*. STR Consulting. http://www.entire-engineering.de/Scrap_Tire_Recycling.pdf
- Roberts, F. L., Kandhal, P. S., Brown, E. R., & Dunning, R. L. (1989). *Investigation and evaluation of ground tire rubber in hot mix asphalt*.
www.asphaltrubber.org/ari/Specifications/Fla_NCAT_Spec_Dev89-3_1.pdf
- Rouse, M. W. (2005). Manufacturing Practices for the Development of Crumb Rubber Materials from Whole Tires. En Sadhan De, A. I. Isayev, & K. Khait (Eds.), *Rubber Recycling* (pp. 1–100). CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Sato, S., Honda, Y., Kuwahara, M., Kishimoto, H., Yagi, N., Muraoka, K., & Watanabe, T. (2004). Microbial Scission of Sulfide Linkages in Vulcanized Natural Rubber by a White Rot Basidiomycete, *Ceriporiopsis subvermispora*. *Biomacromolecules*, 5(2), 511–515. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/bm034368a>
- Schaefer, R. (2001). Mechanical properties of rubber. En C. M. Harris (Ed.), *Harris' Shock and vibration handbook* (Fifth, pp. 33.1-33.18).
<https://doi.org/10.1002/9781119159797.ch12>
- Scuracchio, C. H., Waki, D. A., & Da Silva, M. L. C. P. (2007). Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3), 893–897. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7419-8>
- Sekhar, T. S. D. B. C., & Kormer, V. A. (1995). *Improvements in and relating to the reclaiming of natural and synthetic rubbers* (Patent Núm. EP0690091A1).
<http://oreilly.com/catalog/errata.csp?isbn=9781449340377>
- Siores, E., & Do Rego, D. (1995). Microwave applications in materials joining. *Material Processing Technology*, 48, 619–625. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(94\)01701-2](https://doi.org/10.1016/0924-0136(94)01701-2)

SUMAC. (2020). *Waste Rubber Fine Powder Milling Machine* .

<http://m.autorecyclingchina.com/rubber-machine/waste-rubber-fine-powder-milling-machine.html>

Tatangelo, V., Mangili, I., Caracino, P., Anzano, M., Najmi, Z., Bestetti, G., Collina, E., Franzetti, A., & Lasagni, M. (2016). Biological devulcanization of ground natural rubber by *Gordonia desulfuricans* DSM 44462T strain. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *100*(20), 8931–8942. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7691-5>

Thives, L. P., Pais, J. C., Pereira, P. A. A., Trichês, G., & Amorim, S. R. (2013). Assessment of the digestion time of asphalt rubber binder based on microscopy analysis. *Construction and Building Materials*, *47*, 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.087>

Tukachinsky, A., Schworm, D., & Isayev, A. I. (1996). Devulcanization of Waste Tire Rubber by Powerful Ultrasound. *Rubber Chemistry and Technology*, *69*(1), 92–103. <https://doi.org/10.5254/1.3538362>

Vatskicheva, M., & Grigorova, I. (2017). Study of two-shaft shredder for crushing of concrete, rubber, plastic and wood. *International Scientific Publications*, *11*(1), 238–253. <https://www.scientific-publications.net/get/1000024/1501345756731995.pdf>

Wittmann. (2017). Molinos al lado de la prensa y centrales. En *PRIVARSA* (p. 10). Wittman México. <https://www.privarsa.com.mx/wp-content/uploads/2017/05/Molinos.pdf>

Yepes, W. U. (2012). Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural Colombiano. *Repository.Eafit.Edu.Co*, 114.

Yikmis, M., & Steinbüchel, A. (2012). Historical and recent achievements in the field of microbial degradation of natural and synthetic rubber. *Applied and Environmental Microbiology*, *78*(13), 4543–4551. <https://doi.org/10.1128/AEM.00001-12>

Yun, J., & Isayev, A. I. (2003). Recycling of Roofing Membrane Rubber by Ultrasonic Devulcanization. *Polymer Engineering and Science*, *43*(4), 809–821. <https://doi.org/10.1002/pen.10067>

Yun, J., Oh, J. S., & Isayev, A. I. (2001). Ultrasonic devulcanization reactors for recycling of GRT: Comparative study. *Rubber Chemistry and Technology*, *74*(2), 317–330.

<https://doi.org/10.5254/1.3544953>

Zanchet, A., Carli, L. N., Giovanela, M., Brandalise, R. N., & Crespo, J. S. (2012). Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application. *Materials and Design*, 39, 437–443.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.03.014>

