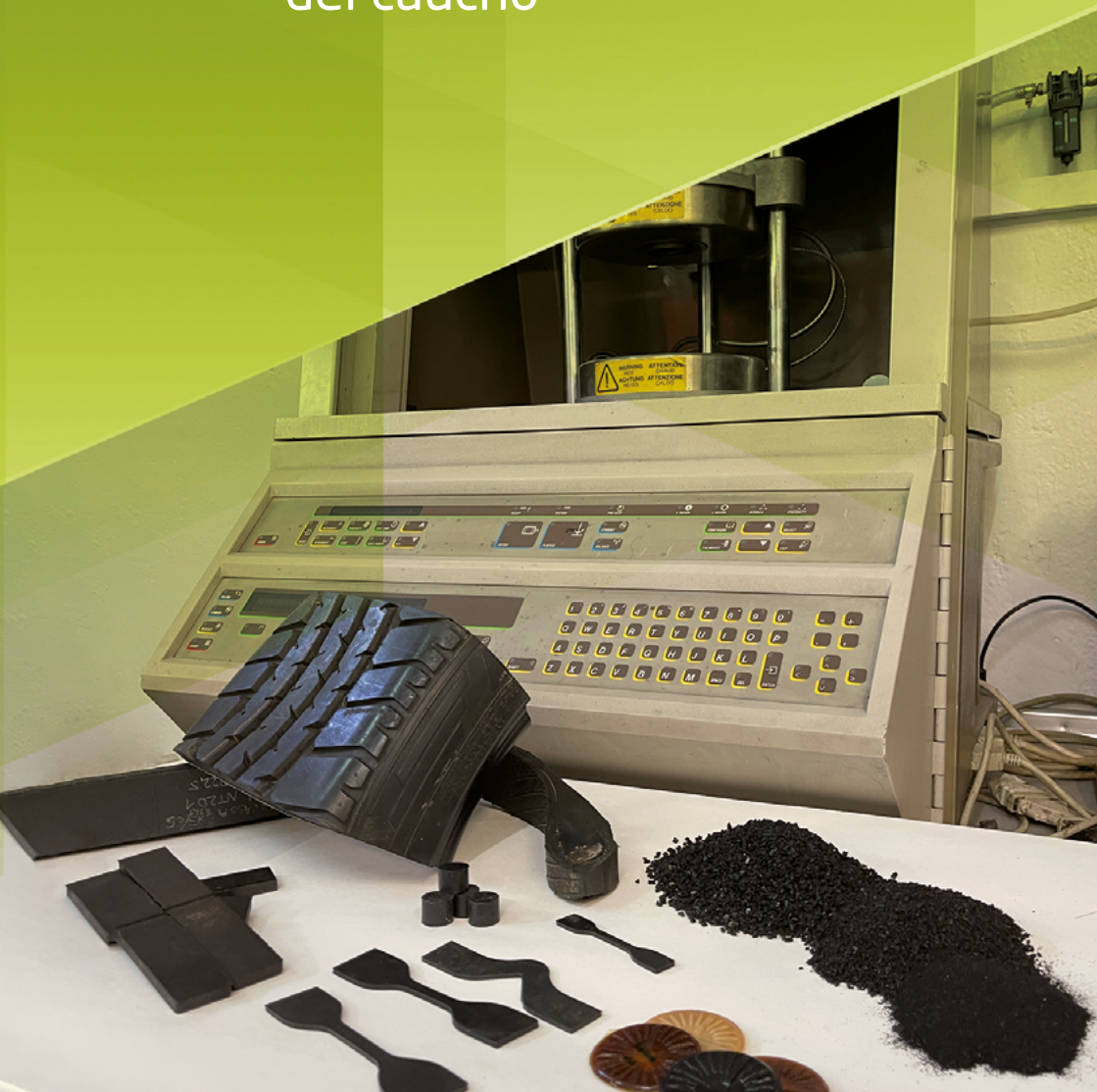
SIGNUS

SISTEMA COLECTIVO DE GESTIÓN DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO

Guía para el empleo de caucho reciclado procedente del neumático en la industria del caucho



Autores

Juan López Valentín

Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP/CSIC)

Leticia Saiz Rodríguez

Directora de Desarrollo e Innovación de SIGNUS Ecovalor

Roberto Pérez Aparicio

Técnico de Desarrollo e Innovación de SIGNUS Ecovalor

EXONERACIÓN DE RESPONSABILIDAD

Los contenidos establecidos en este documento proceden principalmente de la revisión bibliográfica y del propio conocimiento y experiencia de los autores, además de la síntesis de los resultados experimentales llevados a cabo en laboratorio.

Los autores de la presente Guía han elaborado la misma con el mejor criterio y rigor técnico posible. Sin embargo, será en última instancia el buen criterio del usuario de la misma el único que puede garantizar un resultado satisfactorio, por lo que los autores y SIGNUS Ecovalor se eximen de toda responsabilidad derivada de su aplicación práctica.

ISBN: 978-84-09-38496-9
©Copyright SIGNUS ECOVALOR
Depósito legal: M-6799-2022

SIGNUS

SISTEMA COLECTIVO DE GESTIÓN DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO

RESEÑA

SIGNUS Ecovalor es una entidad sin ánimo de lucro creada como sistema colectivo de responsabilidad ampliada del productor a disposición de todos aquellos fabricantes e importadores (productores) que debe cumplir sus obligaciones legales en relación con los neumáticos fuera de uso.

La misión de SIGNUS es responder a la necesidad que tiene la sociedad de vivir en un entorno sostenible, garantizando el adecuado tratamiento de los neumáticos fuera de uso desde su generación hasta su transformación en materias primas con valor.

La utilización de caucho reciclado para la fabricación de nuevos productos dentro de la industria del caucho se postula como una de las soluciones más sostenibles dentro del reciclaje del neumático al final de su vida útil y que contribuye, además, a los principios de Economía Circular al reducir el consumo de materias primas vírgenes con la consiguiente mejora ambiental.

Agradecimientos

SIGNUS quiere agradecer a los autores de este documento su compromiso y dedicación en la elaboración de esta publicación, así como a los miembros del Grupo de Elastómeros del ICTP-CSIC que realizaron los correspondientes ensayos experimentales: Rodrigo Navarro Crespo, Zenén Zepeda Rodríguez, Alberto Fernández Torres, Rebeca Herrero Calderón, Pilar Posadas Bernal, Enrique Blázquez Blázquez, Fernando Martín Salamanca, María Dolores de Dios Caputto y Héctor Fernández Fernández.

Además, SIGNUS tiene el deseo de reconocer y destacar la labor del doctor Juan López Valentín, así como, su compromiso y siempre buena disposición para colaborar y contribuir al fomento y desarrollo de nuevas aplicaciones de los materiales procedentes del neumático al final de su vida útil.

Por último, SIGNUS quiere agradecer a Valoriza Servicios Medioambientales S.A. (España), a Lehigh Spain S.L. (España) y a Tyre Recycling Solutions SA (Suiza) por el suministro de muestras de caucho procedente de la trituración y molienda del neumático al final de su vida útil.

Índice

0. PRESENTACIÓN DE LA GUÍA *11*

1. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO/GRANULADO DE CAUCHO *15*

1.1. Muestreo y preparación de muestras de caucho de NFVU *16*

1.1.1. Toma de muestras *16*
1.1.2. Preparación de muestras *17*

1.2. Control de calidad *18*

1.2.1. Análisis granulométrico *19*
1.2.2. Contenido de impurezas *20*
1.2.3. Contenido de humedad *21*
1.2.4. Índice visual del contenido de fibra textil en el granulado *21*

1.3. Caracterización avanzada *21*

1.3.1. Densidad *22*
1.3.2. Morfología y superficie específica *23*
1.3.3. Composición *25*
1.3.4. Estructura de red *30*

2. DISEÑO DE COMPUESTOS CON CAUCHO RECICLADO *35*

2.1. Preparación y procesado *36*

2.1.1. Preparación de la muestra *36*
2.1.2. Procesado y vulcanización *38*

2.2. Propiedades mecánicas de los compuestos de caucho vulcanizados *40*

2.2.1. Dureza *41*
2.2.2. Tracción *42*
2.2.3. Desgarro *43*
2.2.4. Ensayos de envejecimiento acelerado *44*
2.2.5. Deformación remanente por compresión *44*
2.2.6. Abrasión *45*

3. MÉTODOS DE PROCESADO DE CAUCHO RECICLADO PROCEDENTE DEL NFVU *47*

3.1. Caucho reciclado sinterizado *48*

3.1.1. Formulación de muestras *49*
3.1.2. Curvas de vulcanización *50*
3.1.3. Propiedades mecánicas *52*
3.1.4. Conclusiones *53*

3.2. Caucho reciclado como aditivo *54*

3.2.1. Efecto del contenido de caucho reciclado *54*
3.2.2. Efecto del tamaño de partícula del caucho reciclado *62*
3.2.3. Efecto del caucho reciclado en el tiempo de vulcanización *69*
3.2.4. Reproducibilidad de los resultados *70*
3.2.5. Conclusiones *73*

4. DURABILIDAD: EFECTO DEL CAUCHO RECICLADO *75*

4.1. Resistencia al envejecimiento de mezclas de SBR con caucho reciclado *77*
4.2. Resistencia al envejecimiento de mezclas de EPDM con caucho reciclado *80*
4.3. Conclusiones *83*

5. CASOS PRÁCTICOS *85*

CASO PRÁCTICO A: CAUCHO DE SBR *86*

A.1. Materiales y compuestos *86*
A.2. Curvas de vulcanización *89*
A.3. Propiedades físicas *91*
A.4. Optimización del sistema de vulcanización *95*

CASO PRÁCTICO B: CAUCHO DE NR *100*

B.1. Materiales y compuestos *101*
B.2. Curvas de vulcanización *101*
B.3. Propiedades físicas *103*

CASO PRÁCTICO C: CAUCHO DE EPDM *106*

C.1. Materiales y compuestos *106*
C.2. Curvas de vulcanización *106*
C.3. Propiedades físicas *108*

ANÁLISIS DE LOS CASOS PRÁCTICOS *111*

6. CONCLUSIONES *115*

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS *119*

8. NORMAS DE REFERENCIA *125*

Presentación de la guía

En los últimos años, ha surgido un gran interés en diversificar y aumentar el empleo de caucho reciclado procedente del neumático al final de su vida útil (NFVU) en productos de gran potencial de consumo y alto valor añadido. En este sentido, la utilización de polvo de caucho de NFVU en compuestos de caucho junto con otros materiales poliméricos se presenta como una alternativa sostenible y ventajosa.

Desde el comienzo de su actividad, SIGNUS ha colaborado con el Grupo de Elastómeros del ICTP-CSIC en distintos trabajos relacionados con el reciclaje del caucho procedente del neumático. Entre los más destacados, se encuentran las actividades correspondientes a la normalización con el desarrollo y revisión de normas para caracterizar este tipo de materiales reciclados, así como profundizar y analizar su comportamiento al incorporarlo en una matriz polimérica para fabricar nuevos compuestos de caucho. En este sentido, en los últimos años se ha trabajado en la definición de los parámetros óptimos para el diseño de compuestos que incorporan caucho reciclado procedente del NFVU y en estudiar el efecto que tiene en sus propiedades mecánicas.

> ***"La utilización de polvo de caucho de NFVU en compuestos de caucho se presenta como una alternativa sostenible y ventajosa"***

En los trabajos realizados a nivel de laboratorio se ha demostrado que el polvo de caucho reciclado no solo puede sustituir una parte de caucho virgen, sino que también actúa como una carga semi-reforzante en la matriz polimérica, reemplazando una fracción de negro de carbono.

Con el deseo de compartir con el sector los resultados de esta investigación, nace esta Guía donde se recoge principalmente el siguiente contenido:

- Descripción de los ensayos para caracterizar el polvo/granulado de caucho de NFVU (desde el análisis granulométrico hasta las técnicas más avanzadas como la caracterización de la estructura de red de entrecruzamientos)
- Descripción de los parámetros clave para el diseño de este tipo de compuestos
- Diseño y formulaciones
- Algunos casos prácticos

La Guía está concebida para que sea una herramienta de trabajo de aplicación sencilla, destinada fundamentalmente a especialistas industriales en tecnología del caucho que deseen incorporar materiales reciclados, en este caso, caucho procedente del neumático[a], a sus mezclas o productos.

[a] *A lo largo del documento se usan indistintamente las denominaciones "caucho de NFVU", "caucho reciclado", "polvo/granulado de neumático", "polvo/granulado de caucho" para hacer referencia a la fracción de caucho obtenida del proceso de transformación del neumático al final de su vida útil (NFVU).*

Caracterización del polvo/granulado de caucho

Los neumáticos son productos de gran complejidad[1-2] que deben alcanzar elevados requerimientos técnicos en términos de seguridad, eficiencia en el consumo de combustible y durabilidad, entre otros. Para poder lograr estas óptimas prestaciones, los neumáticos están constituidos por más de 200 materias primas y alrededor de 15 compuestos de caucho diferentes, los cuales varían en función del uso y tipo del propio neumático[3], dificultando los procesos de reciclado y separación de todos estos materiales una vez que el neumático ha alcanzado el final de su vida útil (NFVU).

De forma general, los NFVU, para su gestión y tratamiento, se clasifican en función del tipo de neumático en las siguientes categorías: (i) neumático pequeño (moto, scooter, turismo, 4x4 y furgoneta), (ii) neumático mediano (camión y autobús) y (iii) neumático grande (industrial, agrícola). Así, para su transformación, los NFVU suelen introducirse en el proceso de trituración separándolos en estas categorías de gestión. Por lo general, se introducen enteros en el proceso de trituración, ya que separar cada uno de los materiales de las diferentes partes del neumático es una tarea muy complicada que actualmente supone un reto tecnológico a superar y, en algunos casos, también económico. Hasta la fecha, en algunas ocasiones se está separando el caucho de la banda de rodadura de neumáticos por el interés tecnológico en su composición. Por tanto, dependiendo del tipo del NFVU y de las partes del mismo, de las diferentes etapas de su transformación junto con las diversas configuraciones del equipamiento utilizado, se pueden obtener productos finales a medida para ser empleados como materia prima secundaria de calidad en diferentes sectores. Por ello, surge la necesidad de evaluar y caracterizar las principales características y propiedades de estos compuestos atendiendo a las necesidades de los usuarios finales de estas materias primas secundarias, siendo precisamente éste el objetivo de este capítulo.

Estas necesidades se están cubriendo a través del desarrollo de normas tanto nacionales como internacionales, favoreciendo así el desarrollo de los mercados de valorización y de nuevas aplicaciones para el granulado y polvo de caucho. Actualmente, los principales ensayos para caracterizar las especificaciones técnicas del polvo/granulado de caucho se basan fundamentalmente en la determinación de la distribución granulométrica y el contenido de impurezas, procesos ya normalizados. Sin embargo, la búsqueda de nuevos mercados y aplicaciones de mayores requerimientos

técnicos y valor añadido para el granulado/polvo de caucho necesita poder establecer y cuantificar otros parámetros de calidad como la composición, morfología, o estructura de red de entrecruzamientos de las partículas de polvo/granulado de caucho. Estos parámetros permitirían establecer una relación más directa con las prestaciones y propiedades de los productos finales donde se empleen, o incluso aspectos relacionados con la seguridad en el uso de estas materias primas secundarias.

1.1. Muestreo y preparación de muestras de caucho de NFVU

La caracterización avanzada del polvo/granulado de caucho[b] debe tener en cuenta que estos materiales son partículas de caucho vulcanizado de diferente tamaño (< 20 mm) procedentes de diferentes partes del neumático y de distintos tipos de neumáticos, por tanto, cada partícula puede tener una composición y propiedades ligeramente diferentes[4]. Por ello, antes de realizar cualquier tipo de análisis, es fundamental llevar a cabo un procedimiento de muestreo que garantice que la muestra de ensayo representa a todo el material, obteniendo así unas propiedades promedio características del mismo y no una simple muestra parcial (partículas individuales) de las que se pueda obtener información parcial, sesgada y errónea del conjunto[5-6].

La toma de una muestra y su preparación para enviarla al laboratorio de análisis son los puntos más críticos para garantizar la representatividad de la misma. Para ello, se recomiendan llevar a cabo los procedimientos descritos en las normas europeas UNE-CEN/TS 17188 "*Materiales obtenidos a partir de neumáticos fuera de uso (NFU). Método de muestreo para granulados y polvos almacenados en big-bags*" y la norma UNE-EN 15413 "*Métodos para la preparación de las muestras de ensayo a partir de muestras de laboratorio*".

1.1.1. Toma de muestras

La toma de muestras del polvo de caucho se hará de acuerdo con el principio de que cada partícula de la muestra que represente a un lote tendrá la misma probabilidad de ser incluida en la muestra.

Por lo general, el polvo de caucho se suministra en big-bags o sacas. En este caso, se debe prestar especial atención a la obtención de una muestra representativa debido a la tendencia del material almacenado a segregarse con el paso del tiempo, sedimentando las partículas más finas en la parte inferior de la saca y aflorando la fibra textil que pueda contener en la parte superior. La especificación técnica CEN/TS 17188 describe un método para obtener una muestra de laboratorio de granulado y polvo de caucho procedente del NFVU cuando están almacenados en sacas. De la saca se extraen varios incrementos a diferentes niveles, con el fin de que esté representada la distribución media del tamaño de las partículas dentro de la saca. A partir de estos incrementos se obtiene una muestra representativa. La Figura 1.1 presenta una de las opciones para la toma de muestras descrita en la norma.

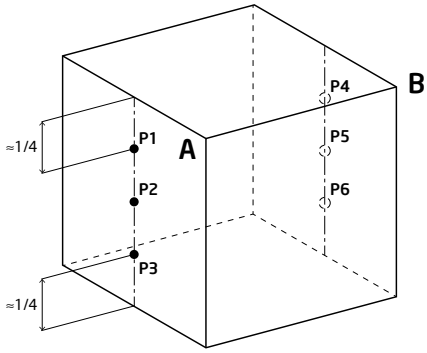


Figura 1.1. Localización de la posición de las tomas de incrementos de la muestra en una saca

[b] *Se denomina granulado a las partículas de caucho de tamaño entre 0,8 y 20 mm y polvo a aquellas por debajo de 0,8 mm obtenidas del proceso de granulación del neumático al final de su vida útil (NFVU).*

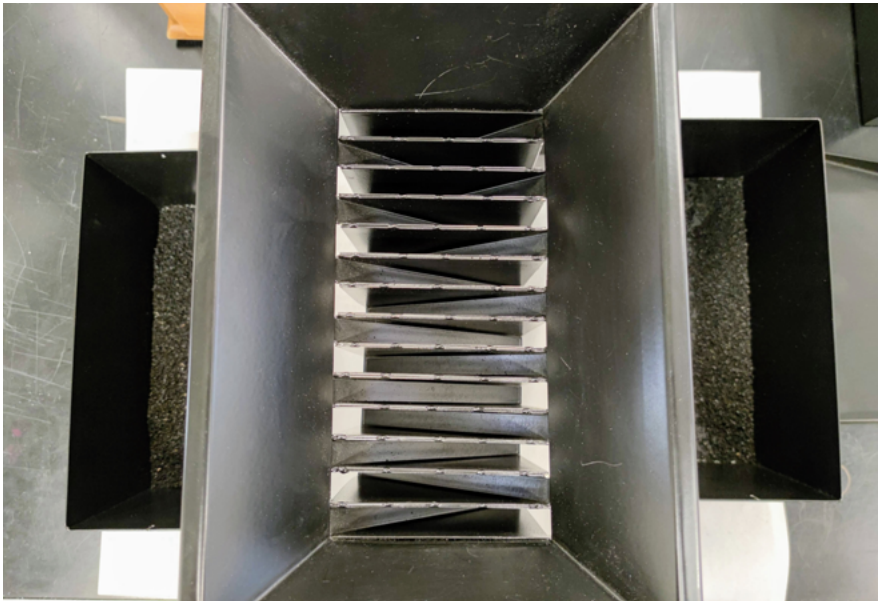


Figura 1.2. Ejemplo de cuarteador normalizado con 14 ranuras

1.1.2. Preparación de muestras

Una vez obtenida la muestra, deberá reducirse su masa mediante cuarteadores (Figura 1.2) para adecuarla a las necesidades de la técnica experimental que se quiera aplicar, pero siempre teniendo en cuenta que la masa de la muestra de ensayo debe cumplir los requisitos de muestra representativa, tal y como están descritos en el Anexo B de la Norma UNE-EN 15413:2012, donde se indica que la masa mínima de la muestra se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$m_m = \frac{\pi}{6} \cdot d_{95}^3 \cdot s \cdot \lambda \cdot g \cdot \frac{(1-p)}{(C_v)^2 \cdot p}$$

donde,

- m_m es la masa mínima de la muestra, en gramos.
- d_{95} es el tamaño nominal superior de partícula, en mm.
- s es el factor de superficie, en mm^3/mm^3. Valor de referencia de 1,0 en el caso de materiales granulares o de materiales cuyo tamaño sea menor de 50 mm.
- λ es la densidad de las partículas, en g/mm^3.
- g es el factor de distribución de las partículas. Su valor viene dado por la relación entre el tamaño superior nominal d_{95} y el tamaño mínimo de partícula d_{05}.
- p es un factor que se refiere a la fracción de partículas con una característica específica (tales como contaminantes). Si se desconoce la cantidad, se fija un valor de 0,1 para este parámetro.
- C_v es el coeficiente de variación. Su valor puede variar entre 0,1 y 0,3. Por lo general, se toma el valor de 0,1, que es el valor más desfavorable.

En la Tabla 1.1 se muestran algunos ejemplos del tamaño mínimo de la muestra que se debe ensayar en función del tamaño superior de partícula del caucho.

Tamaño superior de partícula (mm)	Masa mínima de la muestra (mg)
2	1030
1	128
0,8	66
0,5	16

Tabla 1.1. Ejemplos de la masa mínima de la muestra en función del tamaño superior de partícula

Una vez obtenida la muestra representativa de acuerdo con los requerimientos del propio material y del ensayo en particular, se puede proceder a la caracterización o estudio del polvo/granulado de caucho.

En algunas técnicas experimentales, la masa máxima para el ensayo puede no ser suficiente para caracterizar de una sola vez toda la muestra de ensayo. En estos casos concretos, será necesario realizar tantas repeticiones del experimento como se requiera hasta poder medir toda la masa mínima de la muestra determinada por la ecuación descrita anteriormente. En el caso particular de los análisis químicos para el granulado, éste se suele someter a un proceso de molienda criogénica para reducir su tamaño de partícula y, por tanto, disminuir de forma considerable la masa mínima de la muestra que es necesaria ensayar, tal como se puede ver en la Tabla 1.1. De esta forma, se evitaría la repetición excesiva de los ensayos hasta completar toda la muestra que garantiza la representatividad.

1.2. Control de calidad

La descripción, caracterización y control de calidad del polvo/granulado de caucho se hace principalmente en base a los ensayos de análisis granulométrico, contenido de impurezas y humedad descritos en las siguientes normas desarrolladas por el comité técnico europeo de normalización CEN/TC 366 "Materiales obtenidos del reciclado de neumáticos" y adoptadas por el correspondiente comité técnico nacional CTN 53/SC 9 "Neumáticos fuera de uso":

- *UNE-EN 14243-1" Materiales producidos a partir de neumáticos al final de su vida útil. Parte 1: Definiciones generales relativas a los métodos para la determinación de sus dimensiones e impurezas."*
- *UNE-EN 14243-2 "Materiales producidos a partir de neumáticos al final de su vida útil. Parte 2: Granulado y polvo. Métodos para la determinación de sus dimensiones e impurezas, incluyendo contenido de acero libre y textil libre."*
- *UNE 53936:2015 EX "Materiales de neumáticos fuera de uso. Granulado de caucho. Determinación del contenido de fibra textil mediante el índice visual."*
- *CEN/TS 16916 "Materiales obtenidos a partir de neumáticos al final de su vida útil. Determinación de los requerimientos específicos para el muestreo y la determinación del contenido de humedad mediante el método del secado en horno."*

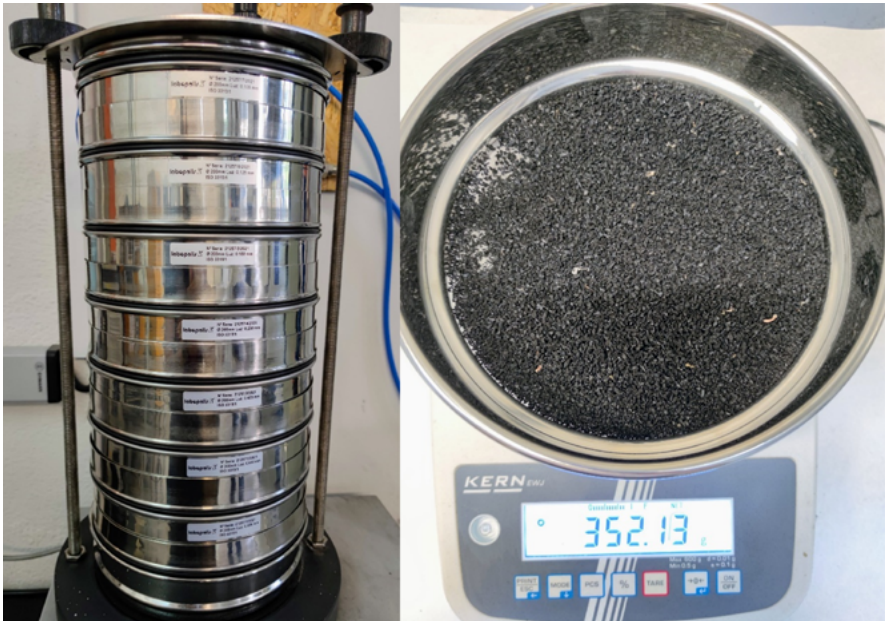


Figura 1.3. Equipo de tamizado para el análisis granulométrico

1.2.1. Análisis granulométrico

El ensayo descrito en la norma europea con transposición nacional UNE-EN 14243-2:2019 consiste en introducir una muestra seca de unos 100-250 gramos durante 10-15 minutos en un equipo de tamizado que disponga de un movimiento de vibración aplicado en tres dimensiones, para clasificar el material por tamaños mediante distintos tamices (ver Figura 1.3 como ejemplo).

La curva granulométrica se obtendrá tras el pesaje del material retenido en cada uno de los tamices empleados, describiendo el límite superior (tamaño de tamiz a través del cual pasa el 90% del material) e inferior (tamaño de tamiz a través del cual pasa el 10% del material) de la distribución de tamaños de partícula.

1.2.2. Contenido de impurezas

Los ensayos correspondientes para determinar el contenido de materiales ferromagnéticos, fibra textil y otras impurezas son los descritos en la norma europea con transposición nacional UNE-EN 14243-2.

- **Contenido de fibra textil libre:** Durante el tamizado descrito en la mencionada norma, además de la clasificación por tamaños (granulometría), las fibras textiles que pueda contener la muestra tienden a formar pequeñas aglomeraciones que, una vez finalizado el tamizado (Figura 1.4), se separan y se pesan para su cuantificación.

- **Contenido de material ferromagnético:** El método descrito en UNE-EN 14243-2 se basa en la extracción y cuantificación del acero libre por medio de un imán de la muestra del material extendido en una bandeja haciendo varías pasadas (Figura 1.5).

- **Otras impurezas:** El método de ensayo descrito en la norma UNE-EN 14243-2 está basado en una separación densimétrica de materiales (Figura 1.6) mediante una solución salina cuya densidad es aproximadamente de 1,25 g/cm^3. Esta densidad es superior a la del caucho (del orden de 1,15 – 1,2 g/cm^3) lo que provoca que los elementos extraños localizables en el granulado/polvo de caucho como arena, vidrio o alguna partícula metálica no ferromagnética, decanten en el fondo del recipiente empleado.

Figura 1.5. Análisis del contenido de material ferromagnético

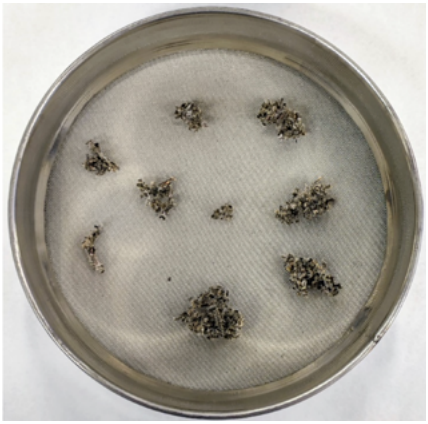


Figura 1.4. Equipo para análisis del contenido de fibra textil

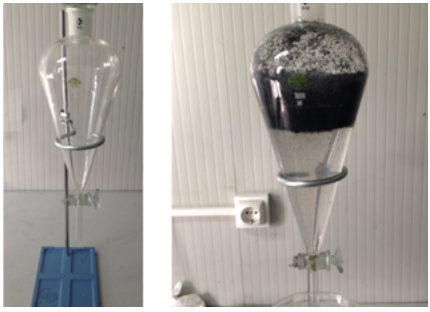


Figura 1.6. Material de laboratorio para el análisis del contenido de otras impurezas

1.2.3. Contenido de humedad

El contenido de humedad del polvo/granulado de caucho se determina mediante el método específico para la determinación del contenido de humedad descrito en la especificación técnica CEN/TS 16916.

1.2.4. Índice visual del contenido de fibra textil en el granulado

El método de ensayo que se describe en la norma UNE 53936:2015 EX permite determinar un índice visual del contenido de fibra textil libre y adherida al caucho, basado en el recuento de las partículas textiles detectables a simple vista en una muestra extendida superficialmente en una bandeja sobre la que se dispone una plantilla cuadriculada (Figura 1.7). El índice visual es la relación existente entre el número de celdas en las que se detecta textil a simple vista respecto al número total de celdas de la cuadrícula.

Esta norma excluye del campo de aplicación el polvo de tamaño nominal inferior a 0,8 mm.

1.3. Caracterización avanzada

Una vez obtenida la muestra representativa de acuerdo con los requerimientos del propio material y del ensayo en particular, se puede proceder a la caracterización o estudio del polvo/granulado de caucho. Como se indicó anteriormente, en algunas técnicas experimentales, la masa máxima para el ensayo puede no ser suficiente para caracterizar de una sola vez toda la muestra de ensayo. En estos casos concretos, será necesario realizar tantas repeticiones del experimento como se requiera hasta poder medir toda la muestra de ensayo obtenida a través del muestreo. En el caso particular de los análisis químicos, el granulado y polvo de caucho se someten a un proceso extra de reducción de tamaño de partícula con el fin de poder manejar las cantidades necesarias para cada análisis particular, asegurando que la muestra sea representativa de todo el material (lote, saca, etc.). Estas indicaciones permitirán hacer un análisis comparativo y riguroso entre las diferentes muestras ensayadas, independientemente del laboratorio donde se realice la caracterización.

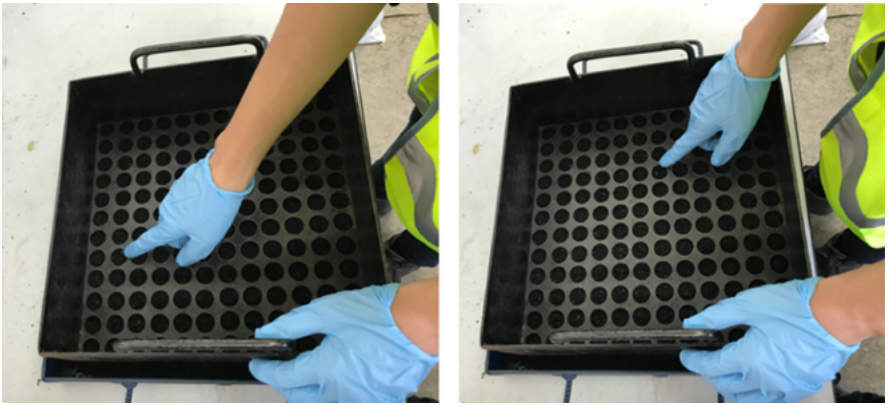


Figura 1.7. Análisis del índice visual del contenido de fibra textil en el granulado

1.3.1. Densidad

La **densidad aparente** de las partículas de caucho procedentes del NFVU se puede determinar a través del procedimiento descrito en la norma ASTM D5603-19a, pudiendo variar ligeramente en función de su origen (tipo y parte del neumático) y del proceso de producción. No obstante, como valor de referencia se puede tomar una densidad aparente del orden de 0,35-0,5 g/cm^3, con ligeras variaciones en función de la granulometría.

Por otro lado, el método de ensayo para determinar la **densidad específica** del caucho mediante el método del picnómetro (Figura 1.8) se describe en la especificación técnica europea UNE-CEN/TS 17189:2018. El valor de la densidad específica para el polvo/granulado de caucho de NFVU está entre 1,16 y 1,22 (magnitud sin unidades) dependiendo fundamentalmente del origen del material.

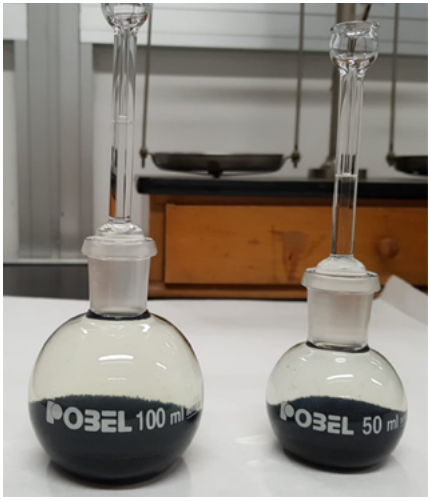


Figura 1.8. Determinación de la densidad específica de caucho de NFVU mediante el método del picnómetro (UNE-CEN/TS 17189)

1.3.2. Morfología y superficie específica

Algunas de las aplicaciones finales del caucho de NFVU están relacionadas con el uso de este material como carga en materiales compuestos de diferente naturaleza, como plásticos y caucho[7-9] o asfaltos modificados[10], ya que su estructura entrecruzada no le permite fluir y por tanto, no se comporta como una matriz polimérica. En todas estas aplicaciones, el tamaño, la morfología y la superficie específica de las partículas de caucho ejercen una influencia fundamental en sus prestaciones finales.[11]

La **morfología** del granulado/polvo de caucho puede ser evaluada a través de diferentes técnicas microscópicas, ya sean ópticas o electrónicas. El uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la obtención de imágenes nítidas de la morfología de las partículas de caucho en el rango de los micrómetros, permitiendo establecer diferencias entre los materiales obtenidos a través de los diferentes tipos de molienda empleados, tal y como se observa en la Figura 1.9.

En la molienda ambiental, la reducción de tamaño (desde granulado a polvo) se produce gracias a elevadas fuerzas de cizalla que generan partículas de caucho irregulares con superficies rugosas (Figura 1.9.a).

Tal y como se muestra en la Figura 1.9.b, las partículas generadas mediante la técnica de chorro de agua a presión (waterjet) también presentan formas irregulares con una superficie rugosa, ya que la reducción del tamaño de las partículas se genera gracias a las diferentes fuerzas generadas por el agua a presión sobre las diferentes superficies del NFVU.

Finalmente, a diferencia de los dos métodos anteriores, las partículas de polvo de caucho micronizado criogénicamente se obtienen por fractura frágil del material mediante fuerzas de impacto sobre el material por debajo de la temperatura de transición vítrea del caucho, generando de esta forma partículas angulares con superficies lisas (Figura 1.9.c).

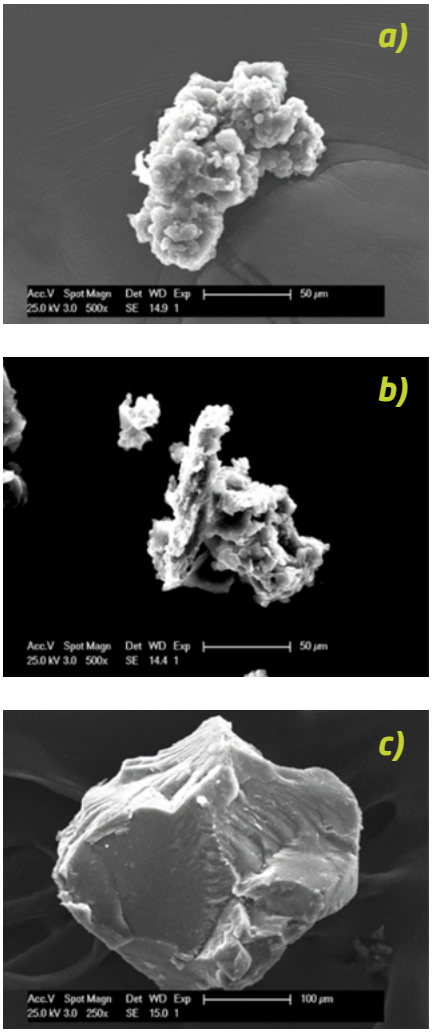


Figura 1.9. Imágenes SEM de partículas de polvo de caucho obtenidas por a) molienda ambiental, b) chorro de agua a presión y c) molienda criogénica

La diversidad en la morfología de las partículas obtenidas por diferentes métodos de molienda justifica las pequeñas diferencias encontradas en su área superficial (analizando partículas de tamaño semejante)[12-14].

El método más empleado para poder medir la **superficie específica** está basado en la medición del volumen de gas adsorbido en la superficie de las partículas en función de la presión utilizada. De esta forma, se obtiene la isoterma de adsorción a partir de la cual se calcula el área superficial a través de la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET)[15].

Las partículas de caucho, independientemente de su tamaño y del tipo de molienda empleada[12-14], se caracterizan por tener un área superficial pequeña, en el orden de los dm^2/g (Tabla 1.2), lo que obliga a utilizar Kriptón como gas de adsorción, tal y como se describe en la especificación técnica UNE-CEN/TS 17510. En este sentido, es importante destacar que el área superficial del polvo de neumático es casi dos órdenes de magnitud más pequeña en comparación con otras partículas empleadas para el reforzamiento de plásticos y cauchos como son los negros de carbono, tal y como puede observarse en la Tabla 1.2.

Tamaño de partícula (µm)	*Área Superficial (m^2/g)*		
	Molienda ambiental	*Molienda criogénica*	*Negro de Carbono (N772)*
850	0,028	0,013	-
425	0,047	0,026	-
180	0,103	0,042	-
75	0,170	0,105	-
0,08	-	-	30

Tabla 1.2. Variación del área superficial de polvo de caucho en función del tamaño de partícula y tipo de molienda mecánica[12]. Comparación con el tamaño de partícula y área superficial del negro de carbono N772, empleado como carga en compuestos de caucho

1.3.3. Composición

El caucho reciclado procedente del neumático es un material heterogéneo y complejo que está compuesto por una mezcla de cauchos (caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno y caucho halobutílico), cargas (negro de carbono y sílice modificada con silanos de diferentes tipos), aceites y otros aditivos (sistema de vulcanización, antidegradantes, etc.) que provienen de las diferentes partes que componen el neumático (banda de rodadura, flancos, revestimiento interior o innerliner, etc.) y diferentes tipos de neumáticos que se mezclan durante el proceso de trituración y molienda.[16-17]

Las técnicas más utilizadas para caracterizar la composición del granulado/polvo de caucho son:

1.3.3.1.Análisis termogravimétrico (TGA)

La evolución de la pérdida en masa del material con la temperatura nos permite cuantificar la cantidad relativa de la fracción de los principales ingredientes de estos compuestos a través de cuatro regiones bien definidas (Figura 1.10). Bajo atmósfera inerte de nitrógeno, la primera pérdida de masa importante en el termograma se produce a temperaturas por debajo de los 325°C, relacionándose con las sustancias más volátiles presentes en el compuesto como el agua adsorbida (humedad), aceites y plastificantes, agentes de vulcanización, antioxidantes, antiozonantes, etc. Entre 325 y 550°C se observa la pérdida de masa relacionada con la degradación de las diferentes matrices elastoméricas presentes en el granulado/polvo de caucho. Por encima de 600°C y bajo atmósfera de oxígeno, se produce la pérdida de las sustancias carbonosas, principalmente negro de carbono y una pequeña fracción de residuos carbonosos procedentes de la degradación térmica de las diferentes sustancias orgánicas presentes en el material. Finalmente, el residuo o cenizas corresponden a compuestos inorgánicos atribuibles a las cargas inorgánicas como la sílice y óxidos metálicos (fundamentalmente óxido de Zinc).

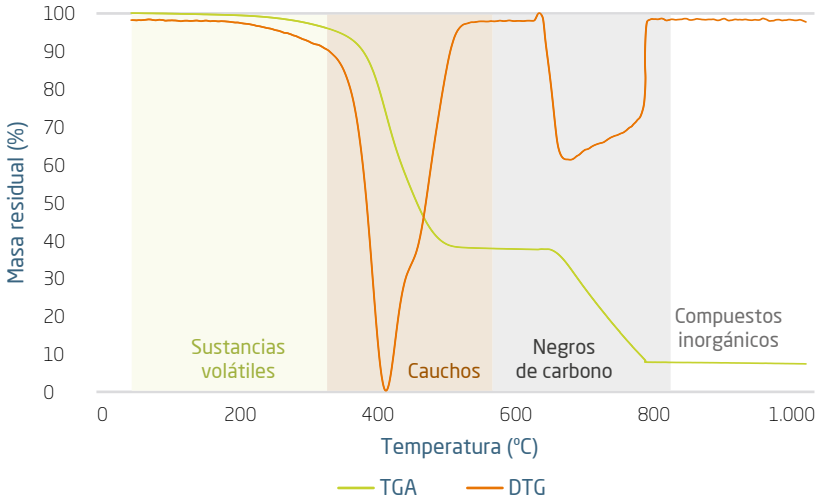


Figura 1.10. Termograma (TGA) y su derivada correspondiente (DTG) de una muestra de polvo de caucho de NFVU 100% camión donde se indican las cuatro regiones típicas para la caracterización de los ingredientes mayoritarios en este tipo de compuestos

La cuantificación relativa de las diferentes fracciones presentes en el granulado/polvo de caucho por medio del análisis termogravimétrico se debe realizar siguiendo las indicaciones de la norma ISO 9924-1. A través de este procedimiento, se ha evaluado un importante número de muestras de polvo y granulado de caucho encontrando que todos ellos poseen una composición promedio constante entre sus principales componentes (fracción de caucho, cargas y volátiles), no presentando diferencias significativas en función del tipo de neumático, origen o edad[5-6] tal y como refleja la Tabla 1.3.

Este método experimental es sencillo de emplear como control de calidad, pero tiene como principal inconveniente la escasa masa de la muestra de ensayo. Normalmente, los experimentos de TGA suelen emplear muestras en torno a 10-30 mg, cantidades normalmente insuficientes para asegurar muestras representativas en granulado y polvo de caucho de granulometrías por encima de 0,8 mm (ver Figura 1.11), por lo que suele ser necesario realizar varias repeticiones para asegurar la representatividad del resultado obtenido[c].

Fracción	*Componentes*	*% en masa*
aceites y otros ingredientes	aceites, sistema de vulcanización, antioxidantes, antiozonantes	2-5
mezcla de cauchos	NR, SBR, BR, XIIR	55-60
mezcla de cargas	negro de carbono, sílice	35-40

Tabla 1.3. Composición promedio del granulado/polvo de caucho de NFVU (% en masa)[6]

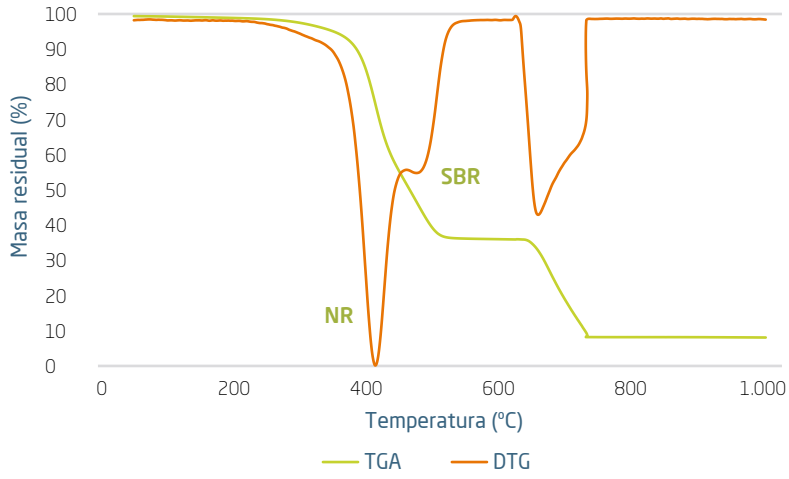


Figura 1.11. Termograma (TGA) y su derivada (DTG) de una muestra de polvo de caucho obtenido de una banda de rodadura de un neumático de camión a través de chorro de agua

[c] *A modo de ejemplo, para tamaños de partícula de 0,8 mm la masa mínima de la muestra a analizar es de 66 mg; para tamaños de 0,5 mm, la masa mínima a analizar es 16 mg; tal y como se explica en el anexo B de la norma UNE-EN 15413:2012 (ver sección 1.1.2).*

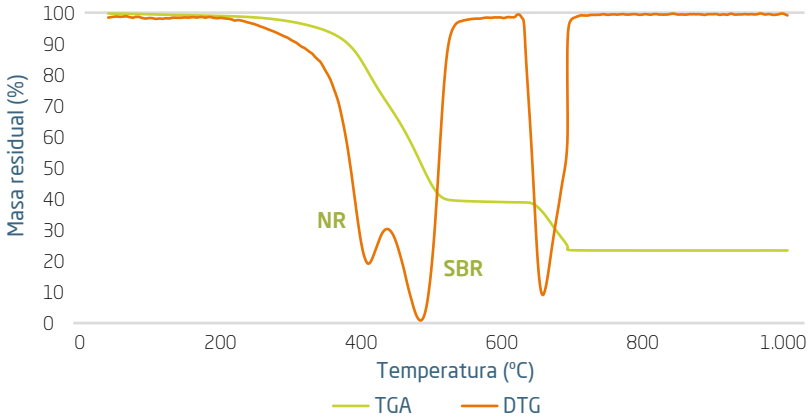


Figura 1.12. Termograma (TGA) y su derivada (DTG) de una muestra de polvo de caucho de NFVU obtenido de una banda de rodadura de un neumático de turismo a través de chorro de agua

A través del análisis por TGA es posible establecer la diferente relación entre las fracciones en masa de los dos cauchos mayoritarios[18-20], NR y SBR, en función de las diferentes partes que componen el neumático y diferentes tipos de neumáticos, tal y como se muestra en las Figura 1.11 y Figura 1.12. Sin embargo, no es posible obtener una cuantificación de ambas fracciones.

1.3.3.2. Pirólisis

La cuantificación de los principales componentes de las muestras de caucho de NFVU no solo puede realizarse a través de la técnica TGA, sino que también es común en laboratorios de ciencia y tecnología de elastómeros el uso de métodos gravimétricos y una combinación de extracción cetónica y pirólisis para este fin.

La principal ventaja de esta aproximación experimental es que pueden analizarse 1-5 g de muestra, permitiendo de esta forma obtener un resultado representativo del granulado/polvo que se quiera analizar. La primera etapa consiste en una extracción cetónica de la muestra en sistemas tipo Soxhlet de acuerdo con la norma UNE-ISO 1407. El sistema Soxhlet tradicional es una aproximación tediosa que normalmente requiere 16 horas de tratamiento para poder obtener una extracción completa. Sin embargo, existen diferentes variaciones de estos sistemas de extracción sólido-líquido (en caliente, de lecho fluidizado, etc.) que mejoran notablemente la eficiencia del proceso tradicional y por tanto reducen considerablemente el tiempo de extracción. En este tipo de sistemas (Figura 1.13), es posible llevar a cabo una extracción completa en tan solo 5-6 horas.

Figura 1.13. Sistema de extracción tipo Soxhlet empleado en el análisis de muestras de granulado/polvo de caucho

De esta forma, es posible obtener de las muestras de granulado/polvo una fracción extraíble compuesta fundamentalmente por aceites, agentes de protección y vulcanización residuales, así como otros aditivos. Una vez evaporado el disolvente (en este caso acetona) se pesa el extracto para cuantificar la fracción en masa de estos ingredientes e intentar identificar su composición química mediante técnicas de espectroscopía (FTIR, RMN) o cromatografía (HPLC, GC-MS), fundamentalmente.

Tras este tratamiento, el granulado/polvo de caucho es pirolizado en un horno de laboratorio (Figura 1.14) bajo una atmósfera de nitrógeno como se indica en la norma PNE-ISO 1408. A continuación, el residuo sólido se pesa para obtener la fracción de carga total del caucho y por diferencia se obtiene el contenido total de caucho. Posteriormente, este residuo es sometido a otro tratamiento térmico a elevada temperatura en atmósfera de oxígeno con el fin de conseguir la combustión de todas las sustancias carbonosas de la muestra. De esta forma, es posible diferenciar y cuantificar el contenido de negro de carbono (eliminado en este segundo tratamiento) y de compuestos inorgánicos (fundamentalmente sílice y ZnO), ya que estos últimos persisten como cenizas.

Figura 1.14. Horno de pirólisis típico empleado en el análisis de muestras de caucho

1.3.3.3. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

La especificación técnica UNE-CEN/TS 17307:2020 EX describe un método cualitativo para la identificación de los elastómeros presentes en granulado o polvo derivados del NFVU por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) de productos de pirólisis en solución.

Así, tras una extracción cetónica y una vez evaporado el disolvente (ver apartado anterior de pirólisis), el caucho de NFVU es pirolizado en un horno de laboratorio a 525-550°C bajo atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 10-20 minutos como se indica en UNE-CEN/TS 17307:2020 EX, obteniéndose una fracción sólida y una fracción pirolizada líquida, ya que el gas de pirólisis es arrastrado por la corriente de nitrógeno.

La fracción pirolizada líquida puede ser utilizada para identificar la naturaleza química de los diferentes elastómeros presentes en el caucho a través de dos aproximaciones experimentales diferentes. Aunque la espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) es sin duda la técnica de identificación más sencilla y rápida para elastómeros (ISO 4650), en el caso de muestras que contienen una mezcla de cauchos como son los productos procedentes del NFVU, no se recomienda su uso debido a la complejidad del espectro y a la ambigüedad de los resultados obtenidos. Por esta razón, se recomienda el uso de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) como método preferencial para la identificación cualitativa de los elastómeros presentes en el caucho de NFVU de acuerdo con las recomendaciones de la norma UNE-CEN/TS 17307:2020 EX. Para ello, se disuelven unas gotas (aproximadamente 1-5 mg) de la fracción líquida del pirolizado (previamente homogeneizado) en 1 ml de diclorometano, inyectándose 1 µl de esta disolución en el analizador GC-MS. La Figura 1.15 muestra un cromatograma de gases obtenido de una muestra de granulado del NFVU a modo de ejemplo.

Figura 1.15. Cromatograma de gases del pirolizado de una muestra de granulado de caucho de neumático 100% camión

Una vez obtenidos los resultados, es necesario identificar los elastómeros en la mezcla buscando los bloques o marcadores característicos de cada uno de los elastómeros en los productos pirolizados. La Tabla 1.4 muestra alguno de estos marcadores característicos de los elastómeros más habituales junto con el tiempo de retención (los cuales pueden variar de acuerdo con las características y configuración del cromatógrafo de gases) y las masas de los fragmentos característicos del espectro de masas.

Elastómero	*Marcador*	*Tiempo de retención (min)*	*Masa de identificación (m/z)*
NR y poliisopreno	Limoneno	7,2	136, 93, 68
SBR	1–vinil–3-ciclohexano estireno	4,9 6,1	108, 93, 79 104, 78, 51
BR	1–vinil-3-ciclohexano	4,9	108, 93, 79
IIR y X-IIR	2,5 – dimetil – 2,4 – hexadieno	5,6	110, 95, 67
NBR	1–vinil–3-ciclohexano α–alilacrilonitrilo	4,9 6,6	108, 93, 79 93, 60, 39
CR	1–cloro–4–(1-clorofenil)-ciclohexano	10,8	176, 141, 88
EPDM	N-nonano	3,2	128, 85, 57

Tabla 1.4. Principales marcadores detectados por GC-MS procedente de los productos pirolizados de los elastómeros más habituales

1.3.3.4. Análisis de radiocarbono (^{14}C)

La caracterización por análisis de ^{14}C es un método normalizado para la caracterización de biomasa (ISO 21644), demostrando ser uno de los pocos métodos directos (no necesita muestras de referencia de composición conocida para realizar ningún tipo de calibración), completamente cuantitativo, fiable y representativo (la muestra en este tipo de análisis es de aproximadamente 10 g) para la evaluación de la fracción de caucho natural en muestras complejas como el granulado/polvo de caucho procedente del NFVU[5]. A través de esta técnica es posible cuantificar que el granulado/polvo de caucho de NFVU de camión posee una fracción de caucho natural superior a otros tipos de neumáticos tal y como muestra la Tabla 1.5.

Tipo de Neumático	Fracción de NR (% en masa)
Turismo	26
Camión	47
Agrícola	28

Tabla 1.5. Fracción en masa de caucho natural en granulado/polvo de caucho procedente de diferentes tipos de NFVU medido por análisis de ^{14}C de acuerdo con el procedimiento descrito en la referencia [5]

1.3.4. Estructura de red

Los productos de caucho son esenciales e insustituibles por sus propiedades elásticas[21-22]. Estas propiedades únicas son adquiridas durante el proceso de vulcanización donde se forman entrecruzamientos entre las cadenas elastoméricas constituyendo una red tridimensional[23]. La estructura de esta red de entrecruzamientos está directamente relacionada con las propiedades y las prestaciones de los diferentes productos de caucho en sus distintas aplicaciones[24-25], así como con su evolución a lo largo de su vida útil debido a diferentes procesos de degradación o envejecimiento[26].

Por esta razón, es necesario caracterizar también la estructura local (microscópica) de los compuestos de caucho procedentes del NFVU, así como la influencia que tienen sobre dicha estructura los diferentes procesos de transformación y reciclaje a los que son sometidos[27]. Esta nueva caracterización a nivel local permite avanzar en el conocimiento sobre la relación entre el proceso de reciclado, la estructura de red y la calidad/propiedades finales del caucho de NFVU, contribuyendo a mejorar los procedimientos para obtener materias primas secundarias de elevadas prestaciones que puedan abrir nuevos mercados de aplicación con alto valor añadido.

Para establecer los parámetros estructurales del caucho, los experimentos de resonancia magnética nuclear de doble coherencia cuántica (^{1}H DQ-RMN)[27] se presentan como una de las herramientas más potentes y versátiles para el estudio de la estructura de red en compuestos elastoméricos[28-32]. Esta aproximación experimental permite cuantificar los parámetros clave que definen la estructura de red de entrecruzamientos del caucho (ver Figura 1.16), como son:

- la densidad de entrecruzamientos
- el tipo de entrecruzamientos
- la heterogeneidad de la red (distribución espacial de entrecruzamientos)
- los defectos de red elásticamente no activos y no extraíbles con disolventes como cadenas colgantes, terminales de cadena y lazos

Todos estos elementos estructurales, fundamentales a la hora de caracterizar el caucho y su evolución con los tratamientos de reciclado, no han podido ser evaluados hasta la fecha por la falta de técnicas experimentales capaces de cuantificarlos. Actualmente, estos parámetros para el caucho de NFVU solo han podido ser parcialmente estimados a través de extracción con disolventes (determinación del contenido sol) y posterior determinación de la densidad de entrecruzamiento del caucho a través de experimentos de hinchamiento en el equilibrio tal y como se describe en la norma ASTM D6814-02.

Esta aproximación experimental posee indudables dificultades para la correcta determinación experimental del volumen de disolvente capaz de hinchar las partículas de granulado o polvo de caucho, pero adicionalmente, presenta otras incertidumbres asociadas al efecto de las cargas reforzantes (que dominan este proceso)[33-34], el modelo asumido para definir la elasticidad de las muestras hinchadas[35], la exclusión del efecto de los entrelazamientos[36], así como el parámetro de interacción de Flory-Huggins que es diferente para cada par caucho-disolvente y que depende de la fracción de disolvente[37-38].

Finalmente, esta aproximación considera que las muestras presentan redes perfectas y no tienen en cuenta ni los defectos de red (no extraíbles con disolventes) ni las hetero geneidades en la distribución espacial de los entrecruzamientos, dos factores clave para poder establecer el comportamiento elástico de los compuestos de caucho[39-40].

La principal ventaja de la técnica de RMN sobre el hinchamiento con disolvente para la evaluación de la densidad de entrecruzamientos es que no está influenciada por los factores que limitan la aplicabilidad de esta última: presencia de cargas, termodinámica de procesos de hinchamiento, etc. Así, se puede evaluar de manera más directa no solo la densidad de entrecruzamientos, sino el resto de parámetros estructurales que definen la red de caucho y sus propiedades. Además, esta caracterización puede realizarse directamente sobre el granulado o polvo de caucho, sin necesidad de utilizar ninguna etapa de preparación adicional de la muestra que pueda modificar su estructura[27].

El estudio estructural del caucho se realiza en dos partes: (i) análisis de los componentes extraíbles mediante disolventes y su análisis gravimétrico y (ii) experimentos de RMN de doble coherencia cuántica (^{1}H DQ-RMN) para la fracción no extraíble de la red elastomérica. Todas las medidas de ^{1}H DQ-RMN se realizaron en un espectrómetro de bajo campo Bruker The Minispec mq20 (Figura 1.17) con un campo magnético de 0,5 T a una temperatura de 80°C. Este tipo de espectrómetros de sobremesa permite obtener los mismos resultados que un espectrómetro de alto campo, pero con las ventajas de su reducido tamaño, la no necesidad de infraestructura ni mantenimiento complejo, su sencillez de uso (fueron desarrollados para control de calidad industrial) y su bajo coste.

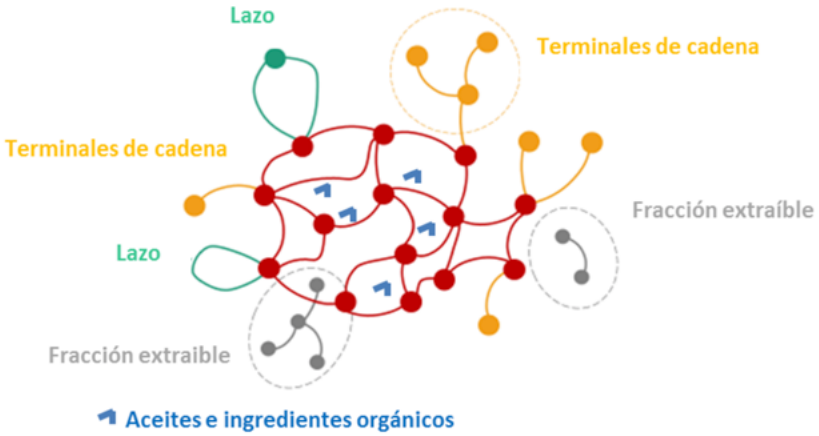


Figura 1.16. Representación esquematizada de los diferentes elementos estructurales existentes en la red de los cauchos procedentes del NFVU

La relación directa entre el observable de la técnica de RMN y los parámetros estructurales de la red de entrecruzamientos, así como el procedimiento de análisis de los datos obtenidos quedan fuera del alcance de este documento, pero están ampliamente descritos en la literatura científica[27-32].

Estudios previos[27] permiten concluir que los experimentos avanzados de ^{1}H DQ-RMN realizados en un espectrómetro de bajo campo (en combinación con diferentes aproximaciones experimentales) son una herramienta única y versátil para poder estudiar y cuantificar los principales factores a nivel molecular que determinan la estructura de red en compuestos de caucho de NFVU de una forma directa, sin necesidad de manipulación de las muestras y evitando muchos de los inconvenientes e incertidumbres que limitan el uso de métodos tradicionales de caracterización en ciencia y tecnología de elastómeros en estos materiales granulares o pulverulentos. Esta metodología avanzada de caracterización puede ser utilizada para establecer los cambios estructurales del caucho a lo largo de todo el proceso de reciclado del NFVU, desde la trituración, granulación y micronizado hasta procesos de desvulcanización[27]. Estos estudios brindan una caracterización microscópica del caucho que tiene consecuencias en la escala macroscópica y posterior reincorporación de esta materia prima secundaria de calidad para diversas aplicaciones de alto valor añadido.

Las siguientes figuras (Figura 1.18) muestran la fracción de defectos de red (ver esquema de la Figura 1.16) y la densidad de entrecruzamientos de diferentes muestras de granulado y polvo de caucho (descritos más adelante). Como se puede apreciar, la aplicación de esta aproximación experimental permite evaluar la influencia del tipo de molienda utilizado en el proceso de obtención del granulado/polvo así como el origen del NFVU sobre la estructura de este material.

Figura 1.17. Espectrómetro de RMN de bajo campo (The Minispec mq20, Bruker) empleado para la caracterización estructural de las muestras de caucho de NFVU

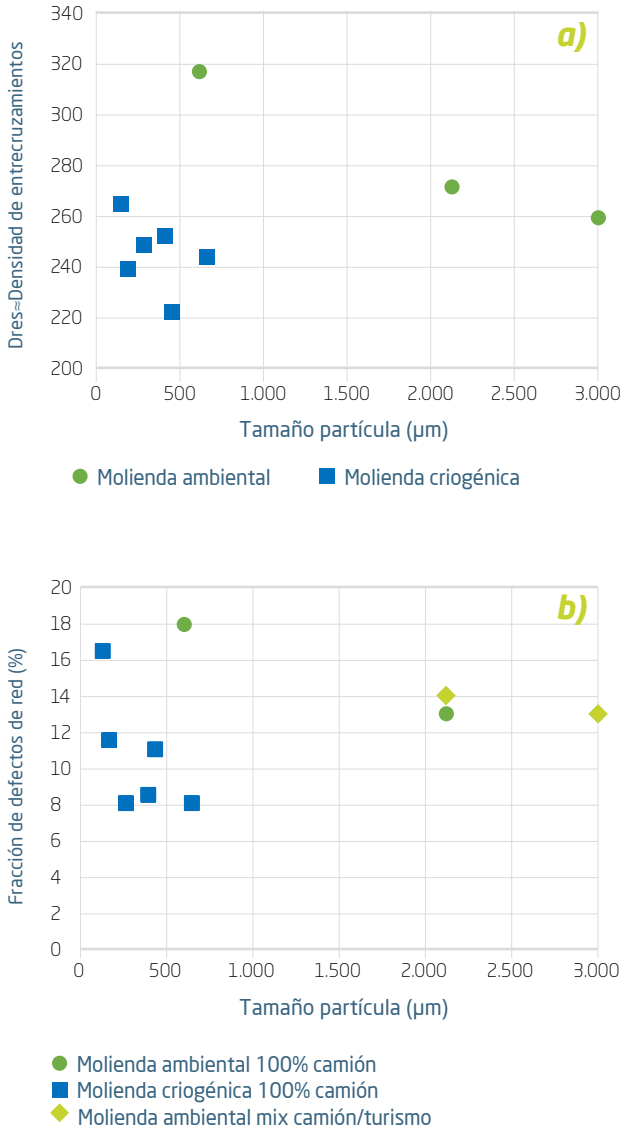


Figura 1.18. (a) Variación de la densidad de entrecruzamientos y (b) fracción de defectos de red en función del tamaño de partícula de muestras de granulado y polvo de caucho de NFVU obtenidas por molienda ambiental y criogénica de diferente origen (camión, turismo y mix)

Diseño de compuestos con caucho reciclado

2

El principal objetivo de esta publicación es describir las pautas o recomendaciones a seguir cuando se plantea el uso del caucho procedente del NFVU como materia prima secundaria en la industria del caucho.

Con este objetivo presente y teniendo en cuenta que los productos de caucho que contienen polvo o granulado procedente del NFVU deben cumplir con los mismos requerimientos y propiedades medidas bajo las mismas condiciones que las muestras de caucho convencionales, en este capítulo se van a describir los métodos de preparación y las aproximaciones experimentales de caracterización empleados en la industria del sector del caucho. Todo ello permite determinar algunas de las principales propiedades y parámetros de los compuestos de caucho que contengan polvo/granulado de caucho de NFVU, con el fin de garantizar el cumplimiento de las especificaciones de los diferentes productos.

2.1. Preparación y procesado

La reacción de vulcanización es el proceso químico mediante el cual las cadenas elastoméricas son entrecruzadas entre sí, haciendo posible que los cauchos adquieran sus características propiedades elásticas. Este proceso suele realizarse a elevada temperatura con azufre, acelerantes y activadores de la vulcanización. Sin embargo, los compuestos de caucho de interés tecnológico necesitan emplear cargas reforzantes capaces de dotarles de las características necesarias para su aplicación. La adición de estas cargas incrementa notablemente la viscosidad del caucho, afectando a la procesabilidad del compuesto, por lo que suelen emplearse aceites y ayudantes del procesado para poder contrarrestar estos efectos. Tanto las cargas como los aceites, dependiendo de su naturaleza, pueden afectar al proceso de vulcanización. En el caso del caucho de NFVU, es una materia prima que, tal y como se ha descrito en el capítulo anterior, consiste en partículas de caucho entrecruzado, aceites, cargas y restos del sistema de vulcanización y del sistema de protección original. Por este motivo, es esencial conocer el efecto del caucho de NFVU, tanto en la preparación como en el procesado y la vulcanización del compuesto de caucho.

2.1.1. Preparación de la muestra

Todas las mezclas de los compuestos de caucho que se describen en este documento se prepararon en un mezclador de cilindros (Figura 2.1) a la temperatura de 60ºC según el procedimiento habitual empleado en la industria de la tecnología del caucho. Se comienza con la plastificación del caucho virgen y la posterior incorporación de los diferentes ingredientes de la mezcla cuando se forma la banda de caucho en los rodillos. Se continúa con la adición del óxido de Zinc y del ácido esteárico, añadiendo posteriormente las cargas, entendidas por cargas en este trabajo tanto el negro de carbono como el caucho procedente del NFVU. Estos ingredientes son perfectamente dispersados a través de la rotura de los aglomerados macroscópicos que suelen presentar los ingredientes en polvo para facilitar su disolución en el caucho o aumentar al máximo la superficie de interacción con estas partículas sólidas. A continuación, se procede a la homogeneización de la muestra para conseguir la distribución más regular posible de todos los ingredientes en toda la masa de la mezcla. Para ello, se realizan cortes parciales de la banda. Por último, se incorporan los agentes de vulcanización (azufre y acelerantes), finalizando el mezclado a través de cinco o seis cortes por cada lado y otros cinco o seis pases en punta.

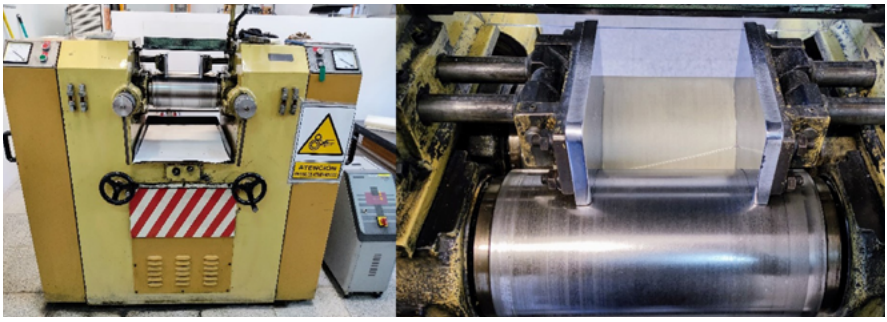


Figura 2.1. Cilindros mezcladores para la preparación de muestras de laboratorio

Para la preparación de los compuestos presentados en esta Guía se han empleado los ingredientes indicados en la Tabla 2.1.

Formulación (pcc)	*Referencia*	*Matriz caucho virgen + polvo de caucho*	*Matriz caucho virgen + negro de carbono*
Matriz caucho virgen	100	100	100
Polvo de caucho	-	60	-
Negro de carbono N772	-	-	20
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2
CBS	2	2	2
Azufre	1,5	1,5	1,5

Tabla 2.1. Formulaciones de las muestras de los compuestos de caucho estudiados: referencia (100% matriz caucho virgen), con polvo de caucho de NFVU y con negro de carbono (N772)

2.1.2. Procesado y vulcanización

2.1.2.1. Viscosidad Mooney

El viscosímetro Mooney es el equipo más empleado para determinar la viscosidad relativa de los compuestos de caucho no vulcanizados, así como el tiempo de prevulcanización (tiempo requerido a una determinada temperatura para formar entrecruzamientos incipientes).

La viscosidad Mooney se relaciona con la resistencia que pone la muestra al giro de un rotor plano dentro de una cámara a una velocidad constante de 2 rpm. Teniendo en cuenta las dimensiones de la cámara y el rotor, la velocidad de cizalla media alcanzada es de 1,58 s^{-1}, lo que supone una velocidad similar a la ejercida durante el moldeo por compresión, pero muy baja para las empleadas en otros procesos de transformación industrial, como la extrusión y la inyección. La viscosidad Mooney viene dada en unidades Mooney, que están relacionadas con el par de fuerzas necesario para girar el disco (una unidad Mooney (UM) equivale a 0,083 N·m). El valor obtenido no es la viscosidad intrínseca del material, sino una viscosidad relativa o, dicho de otra forma, la resistencia al flujo del compuesto medido bajo las mismas condiciones. Normalmente se emplean temperaturas de ensayo de 100ºC, un tiempo de calentamiento de 1 minuto y 4 minutos de medida con el rotor girando de acuerdo con las recomendaciones descritas en la norma UNE-ISO 289-1.

2.1.2.2. Proceso de vulcanización

El proceso de vulcanización suele ser caracterizado a través de reómetros de disco oscilante de acuerdo con las recomendaciones de la norma UNE-ISO 3417. Actualmente, suelen utilizarse dos tipos de reómetros:

- Reómetros de disco oscilante (ODR, *Oscillating Disc Rheometer*), que miden el par de fuerzas requerido para girar un rotor bicónico dentro de una cámara cilíndrica llena del compuesto de caucho a caracterizar.

Figura 2.2. Reómetro de disco oscilante modelo RPA 2000 de Alpha Technologies

- Reómetro de cavidad oscilante (MDR *Moving Die Rheometer*), que no requieren de un rotor porque la deformación oscilatoria la realiza una parte de la cámara. A través de los reómetros MDR o RPA (Figura 2.2) es posible descomponer el módulo complejo S* en su componente elástica S' (parte real) y viscosa S'' (parte imaginaria).

A través de estas medidas se suele obtener la variación del par de fuerzas respecto al tiempo de vulcanización a una temperatura determinada (Figura 2.3), obteniéndose los parámetros más característicos de este proceso:

- Par de fuerzas mínimo M_L relacionado con la viscosidad del compuesto sin vulcanizar.

- Par de fuerzas máximo M_H que mide el grado de vulcanización alcanzado al final del proceso. En compuestos cargados, depende del reforzamiento y podría relacionarse con la dureza y módulos a bajas deformaciones.

- Tiempo de prevulcanización t_{s1} o t_{s2} requerido para incrementar el par de fuerzas mínimo en 1 ó 2 dN·m, respectivamente.

- Tiempo óptimo de vulcanización que se define como el tiempo necesario para que el material alcance el 90%, 95% ó 97% de la variación del par de fuerza total ($\Delta M=M_H-M_L$) y se expresan como t_{90}, t_{95} y t_{97}, respectivamente.

Para todos los compuestos de caucho estudiados en esta Guía, una vez preparadas las mezclas y después de un tiempo de reposo de 24 horas, se registran las curvas de vulcanización en un reómetro de disco oscilante *RPA 2000 de Alpha Technologies* a temperatura constante de 160ºC durante 60 minutos según la norma UNE-ISO 3417. A partir de las curvas de vulcanización se determinan los parámetros más importantes que definen el proceso de vulcanización de los diferentes compuestos a la temperatura programada tal y como se han definido en la Figura 2.3.

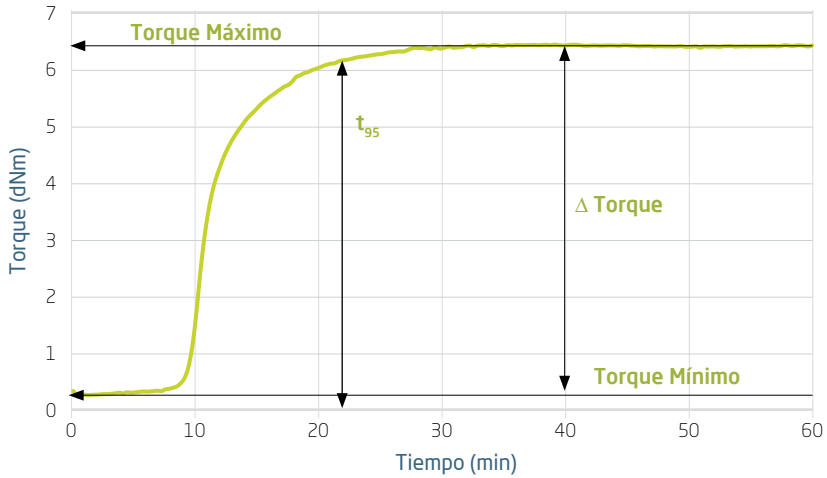
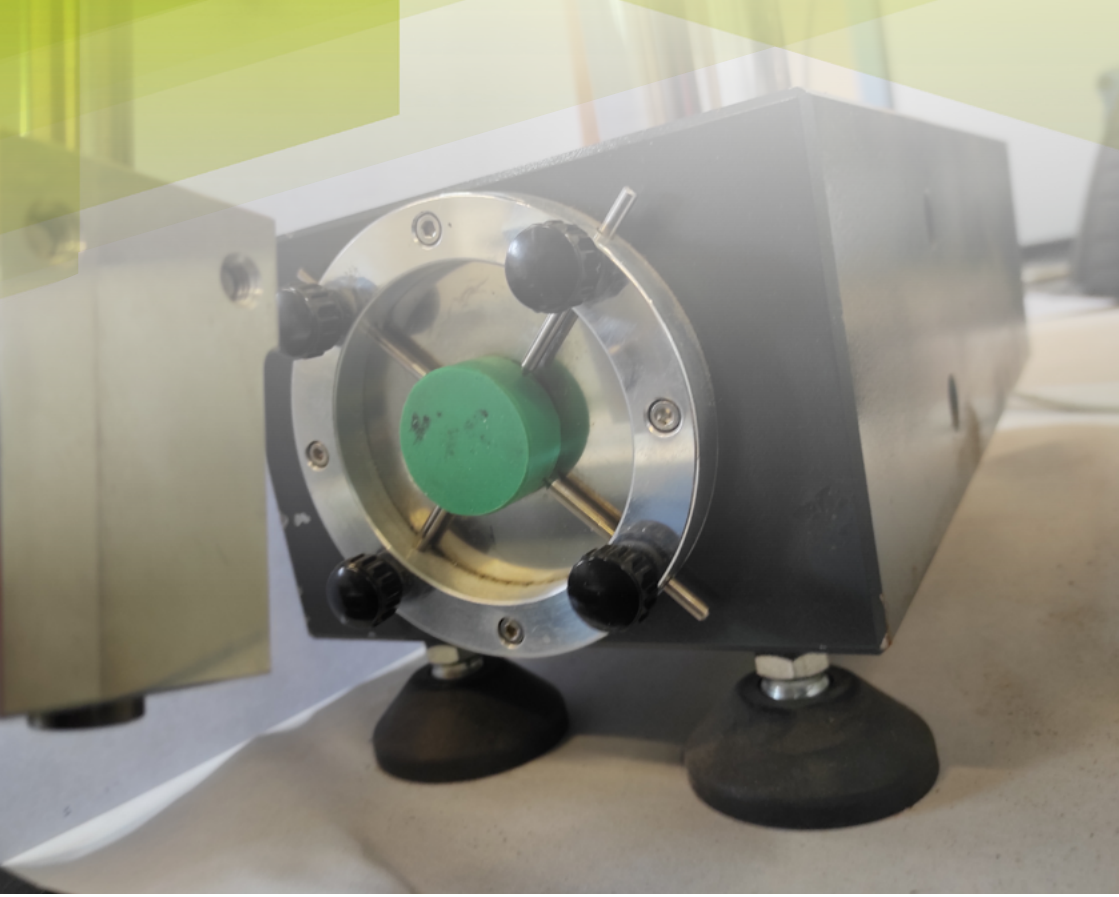


Figura 2.3. Curva de vulcanización típica en una mezcla de cauchos y sus parámetros más importantes obtenida mediante un reómetro



2.2. Propiedades mecánicas de los compuestos de caucho vulcanizados

Tras procesar y vulcanizar los compuestos de caucho, el siguiente paso es analizar sus propiedades físicas. Estas propiedades dependen en gran medida de la formulación empleada, pero también del procesado y de la vulcanización de estos compuestos. Por ello, se recomienda tener en cuenta todos estos factores a la hora de analizar diferentes productos de caucho.

Las propiedades evaluadas en este documento son fundamentalmente mecánicas por ser los requisitos más ampliamente utilizados en toda la industria del caucho, sin embargo, hay aplicaciones en las que será importante también poder evaluar las propiedades viscoelásticas, dinámicas, térmicas o de adhesión, para cumplir con los requisitos de cada uno de los usos de estos materiales. En este capítulo se detallarán las diferentes normas tanto nacionales como internacionales que describen los ensayos necesarios para caracterizar las propiedades mecánicas más importantes de los compuestos de caucho con caucho reciclado de NFVU.

Así, las muestras de caucho fueron moldeadas y vulcanizadas a compresión en una prensa a 160°C y 200 bar de presión al tiempo óptimo de vulcanización t_{97} (obtenido de las curvas reométricas). Para los diferentes ensayos se emplea un molde del cual se obtienen (i) una placa de dimensiones 160 mm x 120 mm x 2 mm para troquelar las probetas necesarias para realizar los experimentos de desgarro y tracción uniaxial (Figura 2.4) y (ii) dos cilindros de 29 mm de diámetro y 12 mm de altura para la medición de dureza Shore A. La medida de las propiedades se realizó en todos los casos 24h después de la preparación de las muestras de acuerdo con los protocolos recomendados en las normas internacionales.

Figura 2.4. Ejemplo de probetas empleadas en los ensayos de las propiedades físicas de los compuestos de caucho

2.2.1. Dureza

La dureza es la resistencia relativa de la superficie de la muestra a la indentación en condiciones específicas. Es una propiedad ampliamente utilizada en la industria porque se puede determinar de forma sencilla y rápida, es un ensayo no destructivo que puede realizarse directamente sobre el artículo terminado y aunque se expresa en unidades empíricas está directamente relacionada con el módulo de elasticidad del material.

La medida se realiza en un durómetro (Figura 2.5) por presión de un indentador contra la muestra y su lectura se observa en una escala, que está calibrada en unidades arbitrarias, desde 0 (materiales blandos) hasta 100 (materiales duros). La escala Shore A es la más empleada para productos de caucho y se basa en la medición de la penetración de una punta troncocónica en contra de la reacción de un resorte calibrado, siendo apropiada para medir durezas desde 40 hasta 80 grados de dureza (también existe la escala D para cauchos más rígidos con valores de dureza superiores a 90 Shore A). El ensayo está recogido en la norma UNE-EN ISO 868.

Figura 2.5. Durómetro Shore A

Figura 2.6. Máquina universal de ensayos dotada de un extensómetro de vídeo

2.2.2. Tracción

Las características mecánicas a tracción de los materiales de caucho son empleadas con gran frecuencia en las especificaciones técnicas de los productos fabricados por su sencillez y porque permite evaluar la calidad del material. La curva tensión-deformación se obtiene en máquinas universales de ensayo (Figura 2.6) estirando a velocidad constante una probeta normalizada (normalmente de tipo halterio) y registrando tanto la fuerza como el alargamiento (normalmente a través de extensómetros de contacto o de vídeo) durante la deformación ininterrumpida hasta rotura tal y como viene descrito en la norma UNE-ISO 37.

El esfuerzo (fuerza por unidad de sección original de la probeta) requerido para romper la probeta es la carga a rotura. La deformación registrada en el momento de la rotura es el llamado alargamiento a rotura. En la práctica general, también se registran los valores de esfuerzo a 100% de deformación, 200%, etc., también llamados módulos a 100, 200, etc., en el sector del caucho, tal y como se refleja en la Figura 2.7. Las propiedades a tracción suelen utilizarse industrialmente como control de calidad, ya que suelen ser bastante sensibles a cualquier variación en el proceso. Estrictamente no es una indicación de la calidad, pero a menudo se toma como tal.

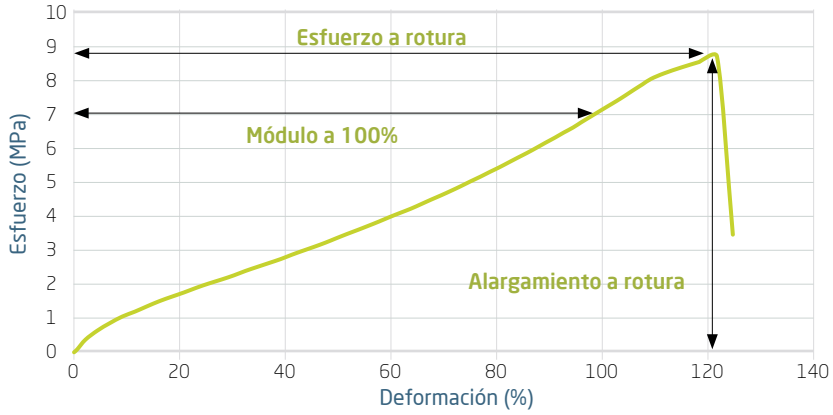


Figura 2.7. Curva tensión-deformación a tracción de un compuesto de caucho donde se indican los parámetros más importantes

2.2.3. Desgarro

La resistencia al desgarro permite medir la resistencia de un artículo de caucho a que se produzca o propague una laceración bajo los esfuerzos que ha de soportar en servicio o en el propio proceso de fabricación. Por tanto, se define como la fuerza máxima (por unidad de espesor) requerida para desgarrar una muestra de caucho en una dirección normal a la dirección de la tensión (Figura 2.8). La fuerza del desgarro se mide mediante una máquina universal de ensayos a tracción que opera sin interrupción y a una velocidad constante de separación de las mordazas hasta la rotura de la probeta. Las normas UNE-ISO 34-1 y UNE-ISO 34-2 describen cuatro métodos de ensayo distintos para evaluar esta propiedad en función del tipo de probeta empleada (Figura 2.9).

En la parte 1 de la norma, el método A emplea una probeta tipo pantalón, el método B emplea una probeta angular con dos variantes, con o sin hendidura previa en el vértice del ángulo, y el método C emplea probetas de media luna siempre con hendidura. La parte 2 describe el ensayo con la probeta tipo Delft. En todos los casos, se trata de un ensayo de tracción donde se pretende concentrar todos los esfuerzos en una zona muy reducida de la probeta, con el objeto de iniciar o provocar la propagación de una laceración preexistente.

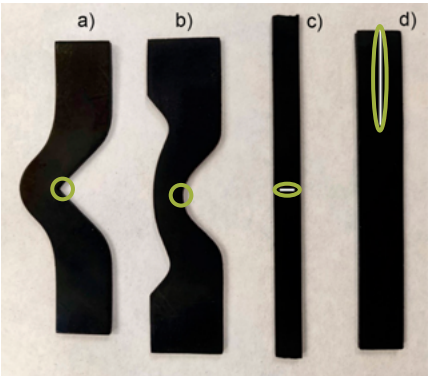


Figura 2.9. Probetas empleadas en la caracterización de la resistencia al desgarro del caucho: a) probeta angular, b) probeta de media luna, c) tipo Delft y d) tipo pantalón

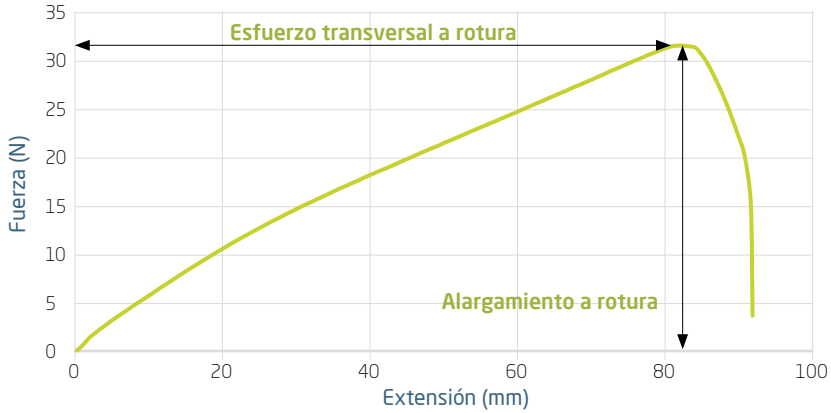


Figura 2.8. Curva de resistencia al desgarro de un compuesto de caucho empleando una probeta de tipo angular

2.2.4. Ensayos de envejecimiento acelerado

Las propiedades originales de los productos de caucho sufren alteraciones a lo largo del tiempo de servicio a través del proceso que se conoce como envejecimiento. Por tanto, existen una serie de métodos de ensayo que permiten determinar el comportamiento de los productos de caucho para el servicio al que van a ser destinados en un plazo razonablemente breve de tiempo. Para poder acelerar el proceso de envejecimiento natural de los cauchos, éstos se someten durante un cierto tiempo a una temperatura superior a la de servicio, siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-ISO 188.

El efecto del envejecimiento se sigue por la variación de las propiedades físicas del caucho, expresándola como variación porcentual de dicha propiedad respecto del valor original, excepto en la dureza, que se expresa en unidades de dureza.

2.2.5. Deformación remanente por compresión

La deformación remanente por compresión (o compression set) se define como la deformación residual de un material después de eliminar un esfuerzo de compresión al que ha sido sometido, por tanto, es la capacidad de un material elastomérico para recuperar su espesor original después de haber sido comprimido durante un periodo de tiempo.

Para un comportamiento óptimo en servicio, los valores de la deformación remanente deberían ser lo más bajos posible, puesto que significaría que el material recupera prácticamente su espesor original y por lo tanto, hay muy poca deformación residual. Esto es muy importante para piezas de caucho que trabajan a compresión, como las juntas de estanqueidad.

Entre los ensayos diseñados para la evaluación de estas características, el más extendido es el recogido en las normas UNE-ISO 815-1 y UNE-ISO 815-2 dependiendo de la temperatura de medida.

2.2.6. Abrasión

La resistencia a la abrasión se define como la resistencia al desgaste producido por fricción de una probeta de caucho contra una superficie abrasiva normalizada. Generalmente, los valores se indican como índice de resistencia a la abrasión, que es la relación entre la resistencia a la abrasión del compuesto de caucho ensayado y uno de referencia normalizado medido en las mismas condiciones de ensayo.

En la actualidad, existen diversos equipos para medir la resistencia a la abrasión en compuestos de caucho. Uno de los equipos más empleados es el recogido en la norma UNE-ISO 4649, en el cual se utiliza una probeta cilíndrica de 16 mm de diámetro que se desliza longitudinalmente sobre un cilindro dotado de un movimiento de rotación y cubierto de una tela de esmeril (o lámina abrasiva) normalizada, de tal manera que dicha probeta efectúa un recorrido de 40 m estando sometida a una fuerza de 10 N.

Figura 2.9. Equipo para ensayo de resistencia a la abrasión

Métodos de procesado de caucho reciclado procedente del NFVU

El granulado/polvo de caucho procedente de la trituración y molienda del NFVU está compuesto por partículas de caucho vulcanizado de diferentes tamaños. Debido a sus características granulométricas, morfológicas y su comportamiento elástico, esta materia prima secundaria se utiliza en diversas aplicaciones como relleno (campos de césped artificial o pistas de equitación), productos moldeados donde las partículas se adhieren entre sí a través de resinas (pavimentos de seguridad o pistas de atletismo) o bien se introduce en otras matrices como mezclas bituminosas u hormigones y cementos modificados.

Sin embargo, en este capítulo se van a exponer las formas en las que el caucho reciclado de NFVU puede ser utilizado en la industria del caucho, desde la sinterización para obtener productos moldeados hasta su aplicación como ingrediente para el desarrollo de compuestos de caucho con requerimientos técnicos similares a los obtenidos exclusivamente con materias primas vírgenes. Para ello se evaluará su efecto sobre las principales propiedades de las mezclas de caucho crudo (sin vulcanizar), las cuales se relacionan con el procesado y vulcanización de estos materiales, así como sus características una vez vulcanizados de las que dependerán sus propiedades finales y su aplicabilidad.

3.1. Caucho reciclado sinterizado

Una propuesta atractiva y sencilla en el reciclaje de caucho procedente del NFVU consiste en fabricar productos finales por sinterización, es decir, moldeo utilizando directamente polvo de caucho sometiéndolo a presión y temperatura logrando una unión covalente parcial de las partículas entre sí[41].

La creación de productos por moldeo mediante este enfoque es un proceso sencillo, ambientalmente amigable y económico, ya que se fabrican directamente con polvo de caucho reciclado, sin la necesidad de añadir matrices elastoméricas vírgenes, mediante el uso de un equipo de termo-compresión que consigue la unión de las partículas para obtener una pieza homogénea (Figura 3.1). En este caso es necesario controlar diversos factores relacionados con las condiciones de procesado, tales como la presión, la temperatura, el tiempo y de manera adicional se puede evaluar el uso de otros ingredientes como adhesivos[42] y cargas[43]. En este sentido, un proceso de mejora para lograr propiedades superiores en estos productos sinterizados consiste en la adición de un sistema de vulcanización a través de un mezclado mediante rodillos (elevada cizalla y rotura parcial de la red de entrecruzamientos de las partículas) para favorecer la unión entre las partículas con la creación de nuevos entrecruzamientos y entrelazamientos entre las cadenas poliméricas del material.

Entre las posibles aplicaciones del caucho reciclado mediante esta técnica está su uso como impermeabilizante, láminas de caucho, juntas, suelas de zapatos, etc[44].

Para el diseño del molde o actuador de presión de la prensa es importante considerar un sistema de presión tipo cilindro-pistón para garantizar la correcta compactación de todas las partículas dentro del molde, ya que de otro modo éstas tienden a escapar o no ser compactadas y unidas de manera adecuada.

En este proceso es esencial que la presión ejercida sea suficientemente alta para lograr un contacto directo entre las interfaces de las partículas de caucho. De este modo, y gracias a la temperatura suministrada se pueden activar diferentes reacciones químicas en la interfase de las partículas, consiguiéndose la unión de todas ellas en una sola pieza[45] (Figura 3.2).

El tamaño de partícula del caucho es de gran importancia. Así, grandes tamaños de partícula generan una adhesión más sencilla, pero se corre el riesgo de tener una mayor cantidad de aire ocluido y no lograr piezas con una geometría bien definida y estable. Por otro lado, partículas de menor tamaño dificultan una correcta compactación, pero se obtienen piezas más homogéneas y duraderas. Por ello, se prefiere una distribución de tamaños de partícula continua para obtener una mayor uniformidad en compuestos sinterizados: las partículas pequeñas son capaces de rellenar los espacios vacíos que deja la unión de partículas grandes, mientras que estas últimas favorecen la compactación volumétrica del sistema.

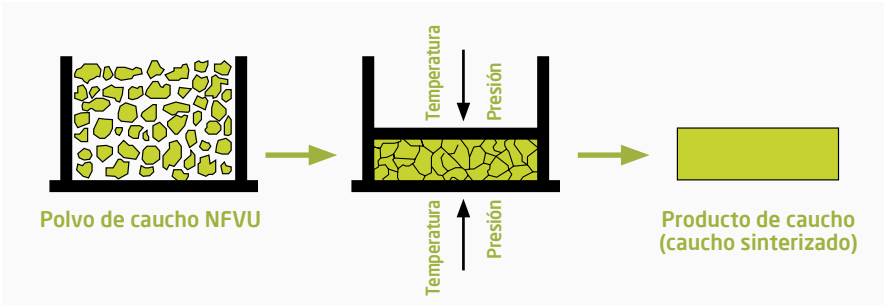


Figura 3.1. Esquema representativo del proceso de sinterización de caucho reciclado de NFVU

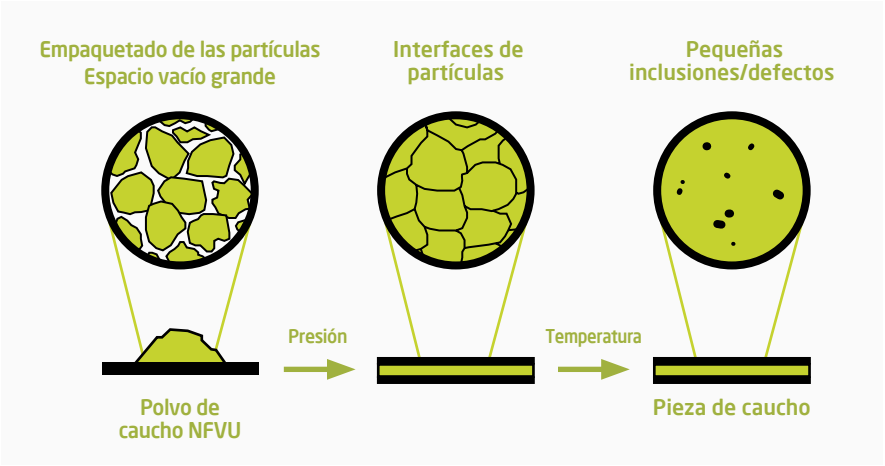


Figura 3.2. Esquema representativo de los diferentes procesos que tienen lugar durante la sinterización del caucho reciclado de NFVU con la presión y temperatura

3.1.1. Formulación de muestras

En este apartado se muestra un ejemplo práctico que muestra la capacidad que tiene el granulado y polvo de caucho de NFVU para poder fabricar piezas moldeadas mediante sinterización y re-vulcanización parcial entre las partículas gracias a un agente de vulcanización. Para ello, se utilizó polvo de caucho de NFVU de camión obtenido por molienda ambiental con un tamaño nominal de 550 µm. Se preparó una muestra denominada M1, compuesta únicamente por polvo del NFVU al que se añadió, a través de su mezcla en rodillos, un sistema de vulcanización basado en óxido de zinc (3 partes por cien de caucho, pcc), ácido esteárico (2 pcc), N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS, 2 pcc) y azufre (1,5 pcc).

Es posible que las sustancias presentes en el polvo de caucho (restos o subproductos del sistema de vulcanización inicialmente añadidos a los diferentes compuestos de caucho que componen un neumático) puedan generar uniones entre las partículas durante el proceso de sinterización al que se someten. Para evaluar este mecanismo, se prepararon otras dos muestras constituidas únicamente por polvo de caucho de NFVU denominadas M2 y M3, cuya diferencia reside exclusivamente en que M2 ha sido previamente sometida a un proceso de cizalla en los rodillos mezcladores, similar al que fue sometida la muestra M1 durante su mezclado con el sistema de vulcanización. El proceso de cizalla al que se somete a la muestra M2 pretende generar procesos de ruptura de la red de entrecruzamientos y con ello favorecer los mecanismos de interacción entre las partículas de polvo de caucho durante el proceso de sinterización. Por otro lado, es importante estudiar la muestra M3 por su gran interés desde el punto de vista económico, de procesamiento y ambiental, ya que no se usa ningún tratamiento previo ni otros materiales.

3.1.2. Curvas de vulcanización

Es importante destacar que las muestras M1, M2 y M3 que sólo contienen polvo de caucho de NFVU (salvo la M1 que incluye un sistema de vulcanización) permiten obtener compuestos sinterizados donde las partículas de caucho se encuentran unidas entre sí conformando un material aparentemente homogéneo con propiedades medibles, tal y como se presenta más adelante. En este apartado se va a mostrar cómo varía la estructura del polvo de caucho durante la sinterización realizada a 160°C a través de la evolución del par de fuerzas medido en un reómetro de disco oscilante, similar a un proceso de re-vulcanización (Figura 3.3).

Cuando el polvo de caucho se mezcla con un sistema de vulcanización basado en azufre y acelerantes (muestra M1), se observa un primer incremento del par de fuerzas en la curva de vulcanización debido a la formación de entrecruzamientos entre las cadenas elastoméricas de las partículas de caucho para posteriormente reducir el par de fuerzas (reversión) debido a la ruptura de parte de dicha red de entrecruzamientos. Estos resultados parecen indicar que durante el proceso de re-vulcanización/sinterización se produce un complejo conjunto de reacciones, cuyo resultado final (medible a través del par de fuerzas) depende de la proporción en la que se produzca cada una de ellas. En la muestra M1 prácticamente desaparece el tiempo de prevulcanización característico de la vulcanización con CBS, lo que confirma que las sustancias existentes en este tipo de compuestos influyen en el sistema de vulcanización reduciendo notablemente el tiempo requerido para que se forme la especie sulfurante activa, es decir, para que se inicie la vulcanización (al menos con el sistema de vulcanización empleado en este estudio).

Por otro lado, la muestra M2, a la que no se le ha añadido sistema de vulcanización, muestra un descenso constante del par de fuerzas cuando se le somete a una temperatura de 160°C durante una hora. Esto indica que durante el proceso, se producen una serie de reacciones químicas donde prevalece la ruptura de entrecruzamientos y algunas cadenas elastoméricas, lo cual reduce considerablemente las propiedades elásticas del material. Sin embargo, a pesar de que el resultado final indique la ruptura de la red de entrecruzamientos, las partículas de polvo de caucho están unidas entre sí manteniendo la forma obtenida tras el moldeado, permitiendo medir las propiedades del material, resultado que confirma la formación de interacciones entre dichas partículas.

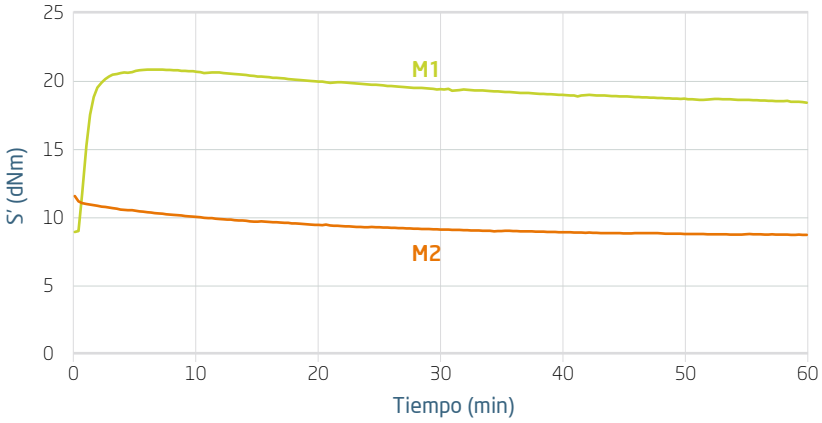


Figura 3.3. Curvas de vulcanización de las muestras analizadas

Es importante destacar el par de fuerzas inicial que presentan las muestras y que puede relacionarse con la viscosidad del compuesto (Tabla 3.1). En el caso de la muestra M2, posee un valor superior a 11 dN·m, ya que no hay que olvidar que se trata de un compuesto formado por partículas vulcanizadas. En el caso de la muestra M1, su viscosidad es algo inferior (aunque superior a 8 dN·m) debido fundamentalmente al mayor trabajo mecánico realizado en los rodillos para poder mezclarlo con el sistema de vulcanización. Este procesado en rodillos, por tanto, produce la ruptura parcial (de manera incontrolada) de la red de entrecruzamientos de las partículas de caucho mejorando su procesabilidad y reduciendo la viscosidad.

La muestra M3, la cual no ha sido procesada en los rodillos y por tanto, mantiene su estructura inicial, no ha podido ser caracterizada correctamente con el reómetro de disco oscilante porque no fue posible llenar correctamente la cámara del reómetro. Sin embargo, el comportamiento debería ser similar al observado en M2 salvo en el valor inicial del par de fuerzas, que debería ser superior.

	M1	M2
T_{max}, dNm	20,90	11,64
T_{min}, dNm	8,614	8,510
ΔT, dNm	12,286	-
t_{90}, min	2,28	-
t_{97}, min	**3,65**	**-**

Tabla 3.1. Parámetros de vulcanización de las muestras analizadas

3.1.3. Propiedades mecánicas

La sinterización de las muestras de polvo de caucho (M1, M2 y M3) se realizó mediante moldeo por compresión a 160°C aplicando una presión de 200 bares durante 15 minutos. Los compuestos así obtenidos presentan unas propiedades mecánicas a tracción destacables (Tabla 3.2) gracias a la sinterización y re-vulcanización alcanzada, consiguiendo en todas las muestras deformaciones a rotura por encima del 100% (Figura 3.4). Es posible alcanzar estas deformaciones, ya que las partículas de caucho son capaces de unirse entre sí gracias a los entrelazamientos formados entre los terminales de las cadenas elastoméricas y un limitado número de uniones covalentes entre las mismas. Estas interacciones parecen ser favorecidas cuando el polvo de caucho se procesa en los rodillos (comparación entre muestras M2 y M3), ya que la cizalla producida durante esta etapa rompe parcialmente la red de entrecruzamientos generando nuevos terminales de cadena que favorecen la interacción entre las partículas. La adición de un sistema de vulcanización (muestra M1) provoca una re-vulcanizacion más efectiva, facilitando la formación de nuevas uniones covalentes entre las partículas y por tanto, incrementando tanto los módulos como el esfuerzo a rotura del compuesto. Por consiguiente, este proceso de sinterización y re-vulcanización del polvo de caucho de NFVU permite obtener piezas moldeadas con buena apariencia superficial, durezas shore A de 73 y propiedades mecánicas aceptables gracias a la formación de interacciones entre las partículas que componen el compuesto. Para los compuestos de caucho sinterizado sin sistema de vulcanización (M2 y M3) no es posible reportar propiedades de dureza reales del material debido a que no hay una unión fuerte entre partículas, por lo que el indentador del durómetro penetra entre ellas proporcionando valores erróneos.

	M1	M2	M3
Dureza Shore A (15 s)	73,56 ± 0,27	-	-
Módulo 50, MPa	3,27 ± 0,24	1,56 ± 0,02	1,50 ± 0,03
Módulo 100, MPa	6,86 ± 0,57	2,78 ± 0,04	2,40 ± 0,02
Tensión a rotura, MPa	8.15 ± 0,79	3,93 ± 0,04	2,43 ± 0,01
Alargamiento a rotura, %	122 ± 7	140 ± 2	102 ± 3
Resistencia al desgarro, kN/m	11,31 ± 2,04	14,37 ± 0,47	12,93 ± 1,24

Tabla 3.2. Resumen de las propiedades mecánicas más características de las muestras de polvo de NFVU sinterizadas

Por otro lado, los compuestos sin sistema de vulcanización añadido (muestras M2 y M3) tienen un comportamiento mecánico similar entre sí, con módulos a diferentes deformaciones muy similares, aunque el compuesto sometido a cizalla en rodillos (M2) posee un alargamiento a rotura superior, lo que hace que la tensión a rotura se incremente ligeramente. Estos resultados confirman que el proceso de cizalla favorece las interacciones entre partículas, ya que se producen roturas parciales de la red elastomérica, generándose nuevos terminales de cadena que junto con la posterior sinterización permiten obtener compuestos con mayores prestaciones a rotura.

Finalmente, es importante decir que la resistencia al desgarro de todas las muestras obtenidas por sinterización es adecuada para muchas posibles aplicaciones de estos materiales elastoméricos, no existiendo diferencias significativas entre sí.

3.1.4. Conclusiones

Tras los resultados presentados, se puede concluir que la sinterización del polvo de caucho procedente del NFVU es un proceso directo, sencillo y fácilmente industrializable que permite obtener productos de caucho para usos en los que las prestaciones mecánicas no sean demasiado exigentes. Su principal limitación radica en las débiles uniones entre las partículas de caucho que limitaría su uso a tracción, por lo que estarían especialmente recomendadas todas aquellas aplicaciones en las que la pieza de caucho sinterizada trabaje a compresión.

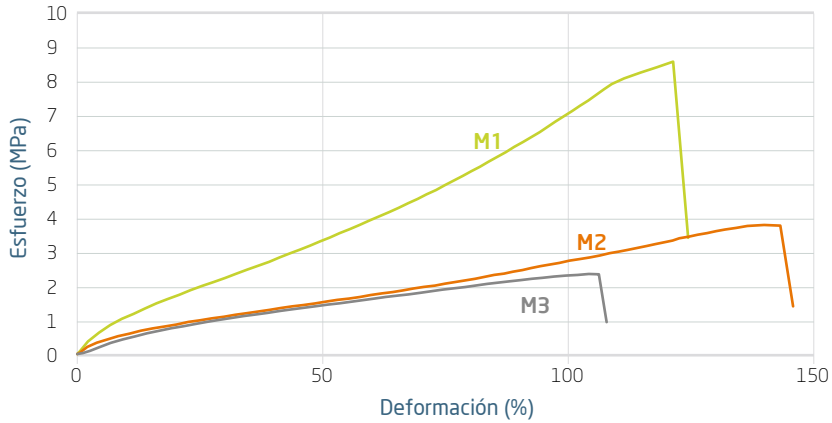


Figura 3.4. Curvas tensión-deformación para las muestras de polvo de caucho de NFVU obtenidas por sinterización

3.2. Caucho reciclado como aditivo

Normalmente, el polvo de caucho procedente del NFVU suele emplearse como una carga en materiales compuestos poliméricos de diferente naturaleza[7-10,46]. En elastómeros, tradicionalmente han sido utilizados para sustituir parcialmente las cargas reforzantes tradicionales (sílice y negro de carbono)[47-52] y producir de manera económica productos de caucho moldeados de bajas prestaciones. Sin embargo, para realizar un correcto uso del caucho reciclado del NFVU y poder expandir su aplicabilidad hacia productos de alto valor añadido, es necesario revisar de una forma crítica los antecedentes existentes y así identificar las barreras que han limitado hasta el momento el desarrollo de estos productos proponiendo soluciones que permitan superarlas.

Tal y como se ha explicado a lo largo de este documento, el granulado/polvo de caucho posee diferentes características en función del origen del NFVU, proceso de molienda y tamaño de partícula alcanzado, siendo necesario evaluar su influencia en las propiedades de las mezclas de caucho en las que se emplee. Con este propósito, en esta sección se describe el diseño en laboratorio de compuestos de caucho que incluyen polvo de caucho reciclado procedente del neumático en los que se evalúa:

- el efecto del contenido de partículas de caucho reciclado
- el efecto del tamaño de las partículas del caucho reciclado
- el efecto de las partículas de caucho en la reacción de vulcanización
- la reproducibilidad de los resultados

Para ello, se utiliza como ejemplo la matriz elastomérica virgen de caucho de estireno-butadieno (SBR).

3.2.1. Efecto del contenido de caucho reciclado

Uno de los principales factores a la hora de diseñar mezclas de caucho en las que se utilice como ingrediente caucho reciclado procedente del NFVU es determinar el contenido óptimo de esta materia prima para poder alcanzar los requerimientos técnicos del producto que se elabore. Con el objetivo de evaluar el efecto del contenido de caucho reciclado en las propiedades de compuestos de caucho, se han estudiado una serie de mezclas de SBR con fracciones crecientes de polvo de caucho.

3.2.1.1. Materiales y compuestos

En este ejemplo se utiliza SBR Buna 5025-0, que es un caucho obtenido por polimerización en solución con un contenido de estireno y vinilo del 25% y 50% respectivamente. El **polvo de caucho utilizado procede de neumático de camión con un tamaño nominal superior de partícula de 550 µm, obtenido por molienda ambiental**[d]**.**

Así, para evaluar el efecto del contenido de polvo de caucho en el proceso de vulcanización y las principales propiedades mecánicas del compuesto de referencia de SBR se emplearon fracciones crecientes de polvo de caucho y un sistema de vulcanización basado en azufre y acelerantes como se muestra en la Tabla 3.3. La muestra SBR0 es la muestra de referencia en la que no se emplea polvo de caucho. En las muestras sucesivas, de SBR20 a SBR100, se han introducido fracciones crecientes de polvo de caucho, indicadas en el número presente en el nombre en partes por cien de caucho (pcc).

[d] *Es importante indicar que a lo largo de este documento, los materiales de caucho de NFVU utilizados se denominan haciendo referencia a su tamaño nominal superior, definido como el límite superior de la dimensión tal que el 90% en masa del material tiene un tamaño menor que dicho valor (ver UNE-EN 14243-1).*

MUESTRA	SBR0	SBR20	SBR40	SBR60	SBR80	SBR100
SBR 5025-0	100	100	100	100	100	100
Polvo de caucho de NFVU	0	20	40	60	80	100
ZnO	3	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
CBS*	2	2	2	2	2	2
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TOTAL	108,5	128,5	148,5	168,5	188,5	208,5

** N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida*

Tabla 3.3. Formulaciones de compuestos de SBR con diferentes proporciones de polvo de caucho de NFVU de tamaño nominal superior de partícula 550 µm (en pcc)

3.2.1.2. Curvas de vulcanización

A partir de las curvas de vulcanización (Figura 3.5) se determinan los parámetros más importantes que definen el proceso de vulcanización de los diferentes compuestos a la temperatura programada (ver Tabla 3.4).

Tomando como referencia la curva de vulcanización de la muestra de referencia SBR0 se puede observar que la adición de polvo de caucho reduce sustancialmente el tiempo de inducción de la vulcanización. Durante este tiempo, los activadores, acelerantes y el azufre reaccionan entre sí para formar la sustancia sulfurante activa que posteriormente va a ser responsable de reaccionar con las cadenas elastoméricas para formar los entrecruzamientos que constituyen la red de caucho. Este resultado indica que las sustancias presentes en el polvo de caucho (como por ejemplo restos y derivados de la primera vulcanización del compuesto) interfieren en las reacciones que se producen durante el periodo de inducción modificando su cinética y quizá la estructura de la especie sulfurante.

Es importante destacar que el incremento de la fracción de polvo de caucho provoca el aumento del par de fuerza mínimo de los compuestos de SBR, lo que se relaciona con un incremento en la viscosidad del compuesto debido a un aumento significativo del número de partículas de caucho ya vulcanizadas en el seno de la matriz elastomérica de SBR.

Posteriormente, el par de fuerzas del reómetro aumenta drásticamente debido a la formación de entrecruzamientos, por lo que la variación del par de fuerzas (ΔT) puede relacionarse con el número de uniones covalentes formadas durante el proceso de vulcanización. Como puede verse en la Tabla 3.4, la adición creciente de polvo de caucho parece reducir ligeramente este parámetro, por lo que es posible que parte de los componentes del sistema de vulcanización añadido a los compuestos puedan ser absorbidos por las partículas, reduciendo de esta forma, la densidad de entrecruzamiento (y por tanto la variación del par de fuerzas) de los compuestos de caucho.

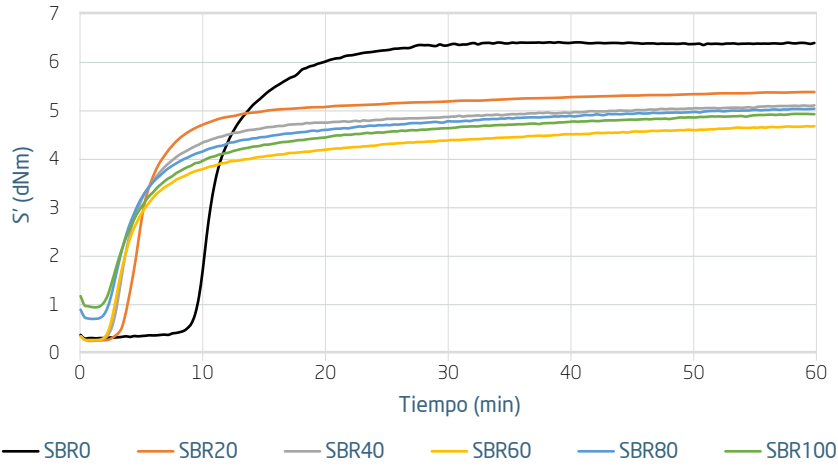
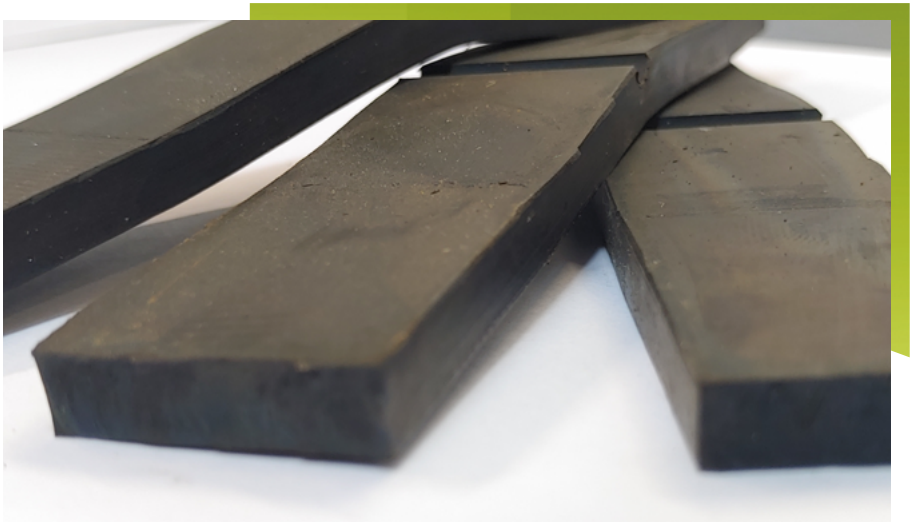


Figura 3.5. Curvas de vulcanización de las muestras de los compuestos de SBR con 0 (referencia), 20, 40, 60, 80 y 100 pcc de polvo de caucho de tamaño nominal 550 µm

Finalmente, es necesario reseñar que en las muestras que contienen polvo de caucho de NFVU se modifica el plateau de la curva de vulcanización, ya que pasa de ser un comportamiento constante en el compuesto de referencia a un plateau marchante, donde el par de fuerzas aumenta ligeramente con el tiempo de vulcanización. Por esta razón, los valores del tiempo de vulcanización necesarios para alcanzar el 97% del par de fuerzas máximo (t_{97}) se incrementan notablemente con la adición del polvo de caucho. En la muestra SBR20 el tiempo de vulcanización se extendió, observándose que este comportamiento continúa incluso transcurridas 3 horas (datos no mostrados).

MUESTRA	SBR0	SBR20	SBR40	SBR60	SBR80	SBR100
T_{max}, dNm	6,404	5,375	5,103	4,678	5,038	4,930
T_{min}, dNm	0,253	0,202	0,219	0,216	0,661	0,899
ΔT, dNm	6,151	5,173	4,884	4,462	4,377	4,031
t_{90}, min	18,16	12,77	14,64	21,95	20,15	23,59
t_{97}, min	**24,32**	**34,62**	**39,02**	**43,40**	**41,70**	**45,23**

Tabla 3.4. Parámetros de vulcanización de las muestras analizadas obtenidos tras 60 minutos



3.2.1.3. Propiedades físicas

Se analizaron las siguientes propiedades físicas:

Dureza Shore A: Medida a los 15 segundos de indentación realizadas según norma UNE ISO 7619 en un durómetro *Bareiss Digi Test*.

Propiedades a tracción: Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en el equipo *Instron modelo 3366* según norma UNE ISO 37. Las probetas empleadas fueron de tipo halterio (75 mm longitud, 4 mm anchura y 2 mm de espesor) obtenidas por troquelado de una plancha de caucho previamente obtenida por moldeo por compresión. La velocidad de deformación fue de 500 mm/min utilizando el modo de deformación axial en video. Se analizaron 5 probetas y se tomó el valor medio de las magnitudes y su desviación estándar.

Resistencia al desgarro: La resistencia al desgarro se realizó en el equipo *Instron modelo 3366* según norma UNE ISO 34. Las probetas utilizadas fueron tipo angular de 2 mm de espesor obtenidas por troquelado de una plancha de caucho previamente obtenida por moldeo por compresión. La velocidad de deformación fue de 500 mm/min. Se analizaron 3 probetas y se tomó el valor medio de las magnitudes y su desviación estándar.

La Tabla 3.5 recoge las propiedades caracterizadas de las muestras con un contenido creciente en polvo de caucho estudiadas en esta sección, mientras que la Figura 3.6 muestra una de las curvas representativas del comportamiento a tracción de las muestras estudiadas.

MUESTRA	SBR0	SBR20	SBR40	SBR60	SBR80	SBR100
Dureza Shore A (15 s)	33,2 ± 0,5	34,2 ± 0,5	37,4 ± 0,1	38,3 ± 0,1	39,2 ± 0,3	38,6 ± 0,3
Módulo 50, MPa	0,52 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,72 ± 0,02	0,76 ± 0,01	0,82 ± 0,03	0,83 ± 0,02
Módulo 100, MPa	0,75 ± 0,01	0,87 ± 0,01	0,99 ± 0,02	1,03 ± 0,01	1,14 ± 0,03	1,15 ± 0,02
Módulo 300, MPa	1,69 ± 0,06	1,92 ± 0,04	2,21 ± 0,03	2,26 ± 0,03	2,40 ± 0,01	2,31 ± 0,04
Tensión a rotura, MPa	2,1 ± 0,1	2,15 ± 0,02	2,51 ± 0,06	2,58 ± 0,04	2,6 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Alargamiento a rotura, %	368 ± 16	347 ± 9	356 ± 11	359 ± 10	351 ± 34	364 ± 29
Resistencia al desgarro, kN/m	7,0 ± 0,6	9 ± 2	13 ± 1	13 ± 3	14 ± 1	15 ± 2

Tabla 3.5. Propiedades físicas de las muestras de SBR con un contenido creciente en polvo de caucho de NFVU

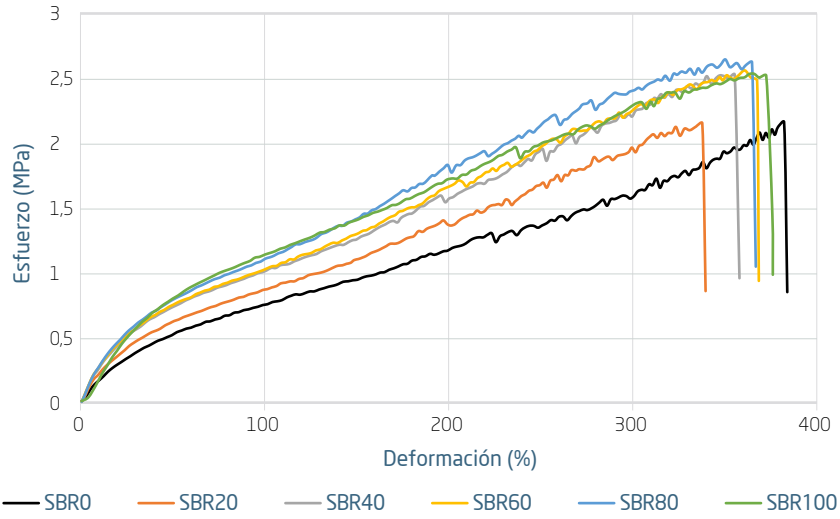


Figura 3.6. Curvas tensión-deformación de las muestras de SBR con un contenido creciente en polvo de caucho

Como puede observarse en las figuras siguientes, el comportamiento del polvo de caucho de 550 µm añadido a una matriz de SBR se asemeja al de una carga semi-reforzante, ya que incrementa ligeramente (aunque de manera sistemática) la dureza y los módulos a diferentes deformaciones sin variar significativamente la deformación a rotura. Sin embargo, es necesario resaltar la mejora significativa observada en la resistencia al desgarro del caucho de SBR que se duplica cuando se introduce el polvo de caucho, logrando alcanzar valores de 15 kN/m (Figura 3.8f). Este comportamiento se debe principalmente a la presencia de cargas (fundamentalmente negro de carbono) y caucho natural (NR) en la composición del polvo de caucho. Tanto la presencia de cargas como la capacidad del NR a la cristalización inducida por deformación dificultan la propagación de las grietas y por tanto, mejoran la resistencia al desgarro de los compuestos de SBR.

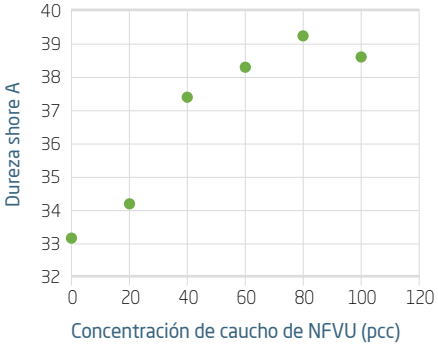


Figura 3.7. Variación de la dureza Shore A con el incremento de la cantidad de polvo de caucho (550 µm) incorporada a los compuestos de SBR

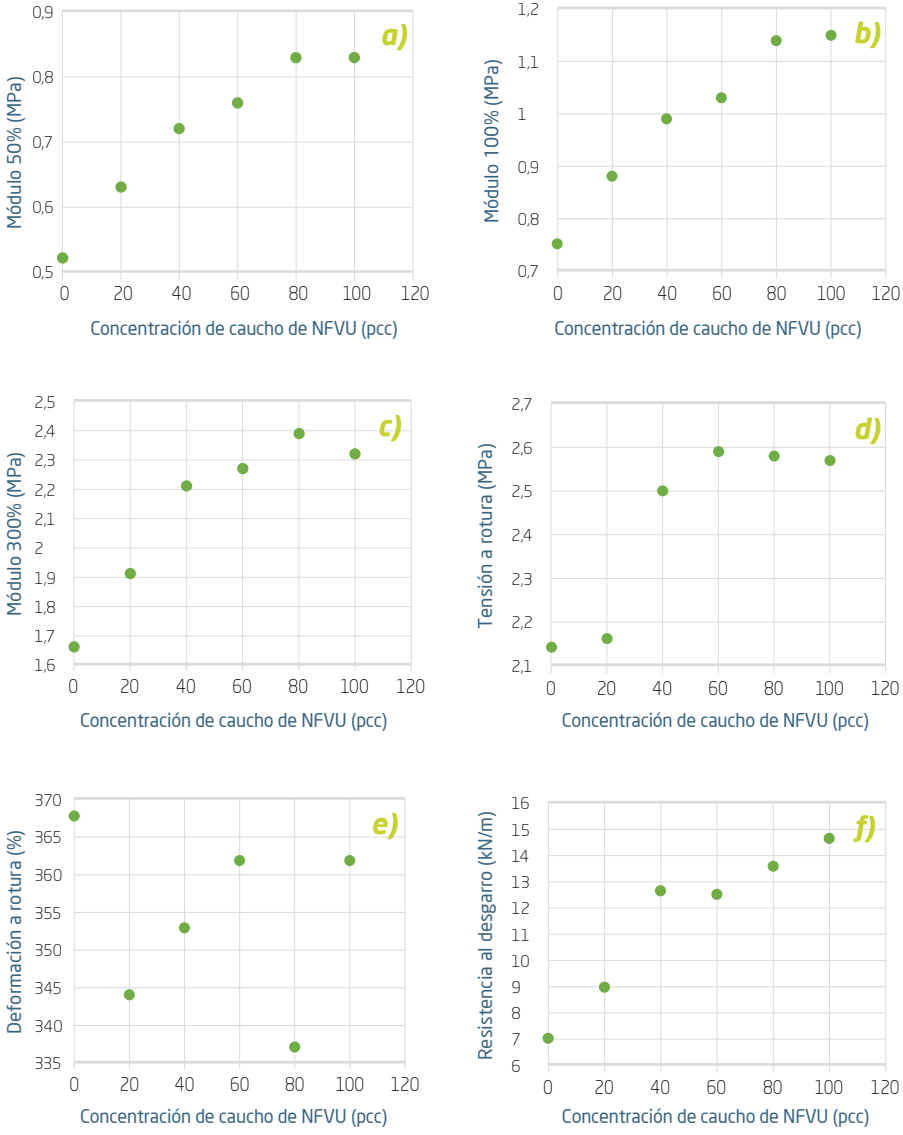


Figura 3.8. Variación del módulo de tensión a (a) 50%, (b) 100%, (c) 300% de deformación, (d) tensión a rotura, (e) deformación a rotura y (f) resistencia al desgarro con el incremento de la cantidad de polvo de caucho (550 µm) incorporada a los compuestos de SBR

Teniendo en cuenta cómo varían las propiedades físicas de los compuestos de SBR en función de la fracción de polvo de caucho incorporado en su formulación, se podría asumir que las propiedades óptimas se obtienen tras la incorporación de 80 pcc. Sin embargo, como muestra de referencia para (i) comparar el efecto de la granulometría (tamaño de partículas) del polvo de caucho sobre las propiedades físicas de los compuestos vulcanizados e (ii) identificar qué grado de negro de carbono posee un efecto semi-reforzante similar al observado con el polvo de caucho de NFVU, en las siguientes secciones se estudia la muestra de SBR con 60 pcc de polvo de caucho (SBR60) por dos razones:

- facilidad en la preparación y dispersión de las partículas de caucho de diferente granulometría o negro de carbono en la matriz elastomérica.

- evitar que ciertas propiedades sobrepasen su valor máximo y por tanto, estén comprometidas debido a un "exceso" en la fracción añadida si partículas de caucho de NFVU de menor tamaño producen un mayor efecto reforzante.

Atendiendo a los resultados mostrados, se puede concluir que la matriz de SBR es capaz de admitir grandes cantidades de polvo de caucho procedente del NFVU que se comporta de una forma similar a una carga semireforzante, provocando un incremento moderado de la dureza y módulos a tracción sin reducir la deformación a la rotura. Sin embargo, mejora considerablemente la resistencia al desgarro de esta matriz elastomérica debido a la presencia de cargas (negros de carbono y sílices) y caucho natural en su composición.

3.2.2. Efecto del tamaño de partícula del caucho reciclado

Para estudiar la influencia del tamaño de las partículas, origen del NFVU (relacionado con la composición) y el tipo de molienda (relacionado con la morfología) del caucho reciclado de NFVU, se preparan distintas muestras con diferentes tipos de granulado y polvo de caucho manteniendo fija su concentración en una matriz de SBR para posteriormente estudiar su influencia sobre el proceso de vulcanización y sus principales propiedades mecánicas.

3.2.2.1. Materiales y compuestos

Para este estudio se emplearon diferentes muestras de caucho reciclado procedente de diferente origen del NFVU (camión o mezcla a partes iguales turismo/camión), diferente tipo de molienda mecánica (ambiental o criogénica) y diferente granulometría (desde granulado con un tamaño nominal de 3000 µm hasta polvo micronizado con un tamaño nominal de 70 µm) tal y como se muestra en la Tabla 3.6.

Nombre	Tipo	Tamaño nominal de partícula	Tipo molienda mecánica	Origen del NFVU
G3000	Granulado	3000 µm	Ambiental	Camión
G3000mix	Granulado	3000 µm	Ambiental	50% Camión 50% Turismo
G2100	Granulado	2100 µm	Ambiental	Camión
G2100mix	Granulado	2100 µm	Ambiental	50% Camión 50% Turismo
P550	Polvo	550 µm	Ambiental	Camión
P595	Polvo	595 µm	Criogénica	Camión
P380	Polvo	380 µm	Criogénica	Camión
P338	Polvo	338 µm	Criogénica	Camión
P210	Polvo	210 µm	Criogénica	Camión
P110	Polvo	110 µm	Criogénica	Camión
P70	Polvo	70 µm	Criogénica	Camión

Tabla 3.6. Descripción de las muestras de granulado/polvo de caucho de NFVU empleado en este estudio

Con el fin de poder determinar el efecto de los diferentes tipos de granulado y polvo de caucho, se prepararon 11 compuestos de caucho de SBR utilizando la formulación descrita en la Tabla 3.3, pero manteniendo fija la concentración de caucho de NFVU en 60 pcc tal y como muestra la Tabla 3.7.

*Nombre muestra**	*Tipo*
SBR60-G3000	G3000
SBR60-G3000mix	G3000mix
SBR60-G2100	G2100
SBR60-G2100mix	G2100mix
SBR60-P550**	P550
SBR60-P595	P595
SBR60-P380	P380
SBR60-P338	P338
SBR60-P210	P210
SBR60-P110	P110
SBR60-P70	P70

**En todos los casos las formulaciones están compuestas por SBR-5025-0 (100 pcc), caucho de NFVU (11 muestras diferentes, 60 pcc), óxido de zinc (3 pcc), ácido esteárico (2 pcc), CBS (2 pcc) y azufre (1.5 pcc).*

***Esta muestra es la denominada SBR60 en la sección 3.1.*

Tabla 3.7. Compuestos de caucho de SBR preparados con diferentes tipos de granulado/polvo de caucho de NFVU en la proporción de 60 pcc

3.2.2.2. Curvas de vulcanización

A partir de las curvas de vulcanización se determinan los parámetros más característicos de este proceso a 160ºC (Figura 3.9 y Tabla 3.8).

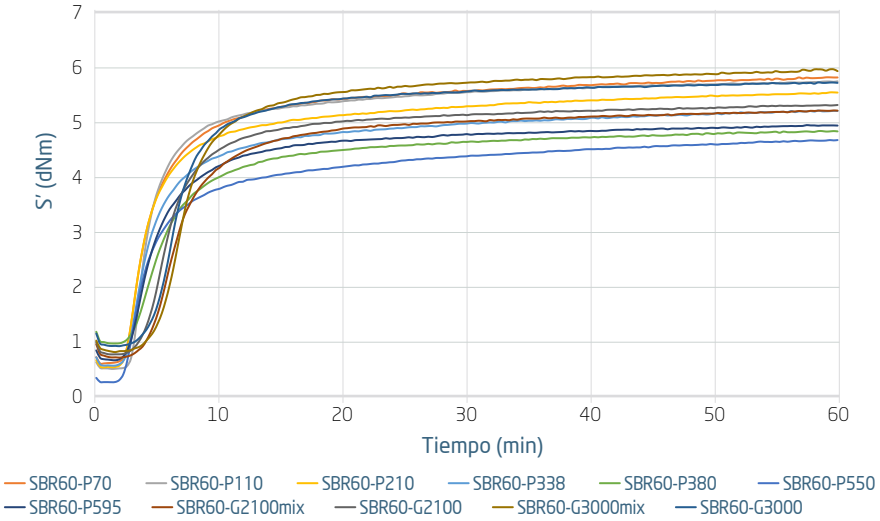


Figura 3.9. Efecto del tamaño de partícula en las curvas reométricas de los compuestos de SBR descritos en la Tabla 3.7

Muestra	T_{max}, dNm	T_{min}, dNm	ΔT, dNm	t_2, min	t_{90}, min	t_{97}, min
SBR60-G3000	5,757	0,882	4,875	-	14,80	34,50
SBR60-G3000mix	5,982	0,770	5,212	-	16,77	38,77
SBR60-G2100	5,318	0,725	4,593	3,19	14,72	35,25
SBR60-G2100mix	5,220	0,671	4,549	-	16,69	36,45
SBR60-P550	4,678	0,216	4,462	2,33	21,95	43,40
SBR60-P595	4,950	0,625	4,325	2,54	14,85	36,44
SBR60-P380	4,845	0,933	3,912	2,76	18,21	40,27
SBR60-P338	5,220	0,526	4,694	2,49	17,22	39,46
SBR60-P210	5,549	0,489	5,06	2,42	16,10	39,07
SBR60-P110	5,758	0,469	5,289	2,97	14,05	34,55
SBR60-P70	5,838	0,559	5,279	2,51	15,74	39,04

Tabla 3.8. Parámetros de vulcanización de los compuestos de SBR con 60 pcc de polvo de caucho (Tabla 3.7)

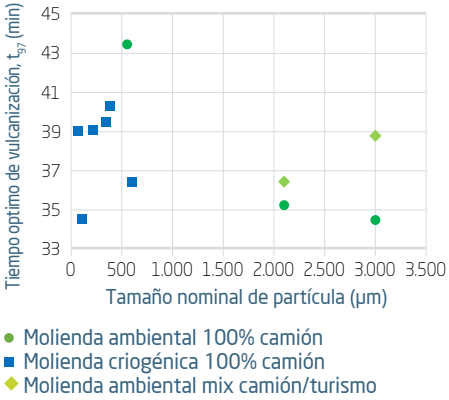


Figura 3.10. Variación del tiempo óptimo de vulcanización en función del tamaño nominal de partícula para las muestras estudiadas (Tabla 3.7)

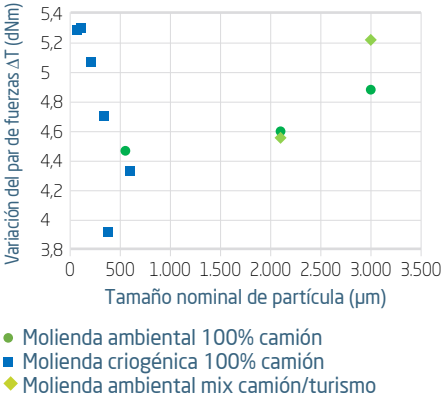


Figura 3.11. Evolución de la variación del par de fuerzas durante el proceso de vulcanización (ΔT) en función del tamaño nominal de partícula para las muestras estudiadas

Analizando los resultados obtenidos es importante destacar que todas las muestras que contienen granulado o polvo de caucho, independientemente de su tamaño y origen presentan las mismas características que la muestra SBR60-P550 (denominada SBR60 en la sección 3.1): se reduce el tiempo de inducción del compuesto de referencia, observándose un plateau marchante. Sin embargo, no existe una tendencia clara en la variación del tiempo óptimo de vulcanización (dado como t_{97}) en función del tamaño y origen del proceso de molienda (Figura 3.10).

Sin embargo, si nos centramos en evaluar la evolución de la variación del par de fuerzas (ΔT) durante el proceso de vulcanización, observamos ligeros cambios entre las diferentes muestras tal y como se muestra en la Figura 3.11. Este parámetro suele estar dominado por la densidad de entrecruzamientos generada durante la vulcanización en muestras de caucho no reforzadas y por el factor de reforzamiento en muestras cargadas, siendo su valor directamente proporcional a ambos factores. En cualquiera de los casos estudiados, la explicación más probable sobre el resultado obtenido es la combinación de ambos elementos.

3.2.2.3. Propiedades físicas

Las principales propiedades mecánicas de los compuestos de caucho se recogen en la Tabla 3.9, mientras que en las figuras siguientes (Figura 3.12 y Figura 3.13) se evalúa la variación de dichas propiedades mecánicas en función del tamaño de partícula del caucho reciclado.

Muestra	Dureza Shore A	Módulo 50 (MPa)	Módulo 100 (MPa)	Módulo 300 (MPa)	Tensión a rotura (MPa)	Alarga-miento a rotura (%)	Resis-tencia al desgarro (kN/m)
SBR60-P550	38,3 ± 0,1	0,76 ± 0,01	1,03 ± 0,01	2,26 ± 0,03	2,58 ± 0,04	359 ± 10	13 ± 3
SBR60-P70	40,9 ± 0,5	0,85 ± 0,03	1,13 ± 0,02	2,57 ± 0,08	4,6 ± 0,1	522 ± 15	15,2 ± 0,3
SBR60-P110	39,52 ± 0,09	0,77 ± 0,02	1,04 ± 0,02	2,72 ± 0,05	4,90 ± 0,06	439 ± 1	14,2 ± 0,9
SBR60-P210	40,12 ± 0,09	0,79 ± 0,02	1,07 ± 0,02	2,64 ± 0,06	3,57 ± 0,02	414 ± 10	13,6 ± 0,8
SBR60-P338	40,3 ± 0,3	0,77 ± 0,02	1,04 ± 0,02	2,37 ± 0,04	2,75 ± 0,05	373 ± 9	13,2 ± 0,4
SBR60-P380	38,5 ± 0,1	0,79 ± 0,02	1,02 ± 0,02	1,72 ± 0,03	1,83 ± 0,03	370 ± 5	12,9 ± 0,6
SBR60-P595	39 ± 1	0,78 ± 0,03	1,04 ± 0,03	2,07 ± 0,04	2,16 ±0,03	337 ± 7	13,2 ± 0,1
SBR60-G2100	40,1 ± 0,6	0,75 ± 0,02	1,01 ± 0,02	-	1,65 ± 0,04	253 ± 12	12 ± 1
SBR60-G2100mix	36,8 ± 0,2	0,74 ± 0,02	1,00 ± 0,02	-	1,59 ± 0,06	266 ± 20	11 ± 1
SBR60-G3000	35,8 ± 0,4	0,71 ± 0,04	0,95 ± 0,05	-	1,43 ± 0,08	206 ± 16	10 ± 1
SBR60-G3000mix	39 ± 1	0,74 ± 0,04	1,01 ± 0,04	-	1,44 ± 0,09	198 ± 28	11,5 ± 0,4

Tabla 3.9. Principales propiedades mecánicas de los compuestos de SBR que contienen 60 pcc de diferentes cauchos de NFVU en función de su tamaño de partícula, su origen y tipo de molienda

Los resultados obtenidos parecen indicar que la disminución del tamaño de partícula incrementa el efecto semi-reforzante del caucho de NFVU, ya que se incrementa ligeramente, aunque de manera sistemática, la dureza (15%) y los módulos al 50% (incremento del 25%) y 100% de deformación (incremento del 20%) cuando se comparan los valores de las muestras que contienen el caucho de NFVU de mayor y menor tamaño. De igual forma, se observa una mejora moderada de la resistencia al desgarro (aproximadamente el 50%) y de los módulos al 300% de deformación (incremento del 70%). Además, es importante establecer que la reducción del tamaño de partícula sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de SBR provoca un incremento significativo de la tensión a rotura (130%), ya que a diferencia de cargas reforzantes como el negro de carbono o la sílice, el caucho de NFVU no reduce la tensión a rotura, sino todo lo contrario, es capaz de incrementarla hasta un 40%. Por tanto, atendiendo a estos resultados es posible establecer que la granulometría del caucho de NFVU tiene un importante impacto sobre las propiedades a elevadas deformaciones de los compuestos de caucho basados en SBR.

Sin embargo, cuando se comparan las propiedades mecánicas de las muestras que contienen polvo de caucho de similares granulometrías pero diferente tipo de molienda, (por ejemplo, la muestra SBR60-P550 procedente de molienda ambiental y las muestras SBR60-P595 y SBR60-P380 procedentes de molienda criogénica), no es posible observar variaciones significativas entre ellas, por lo que en este tipo de compuestos, la morfología y superficie específica del polvo de caucho no parece tener un efecto significativo sobre sus propiedades.

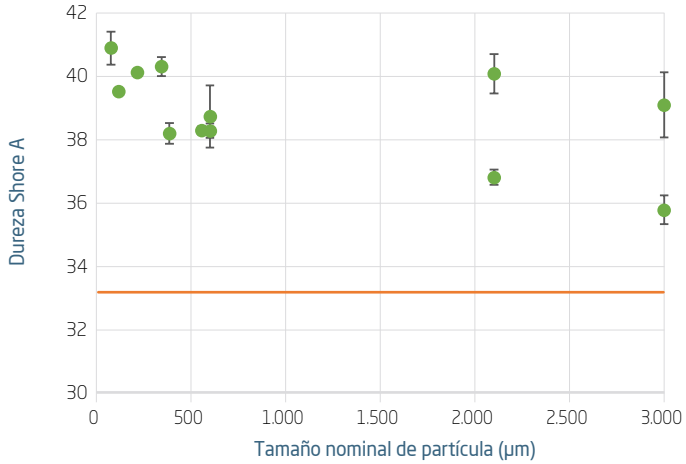


Figura 3.12. Variación de la dureza Shore A de las muestras de los compuestos de SBR estudiados en función de su tamaño de partícula. La línea representa el valor de referencia de la muestra SBR0 sin caucho de NFVU

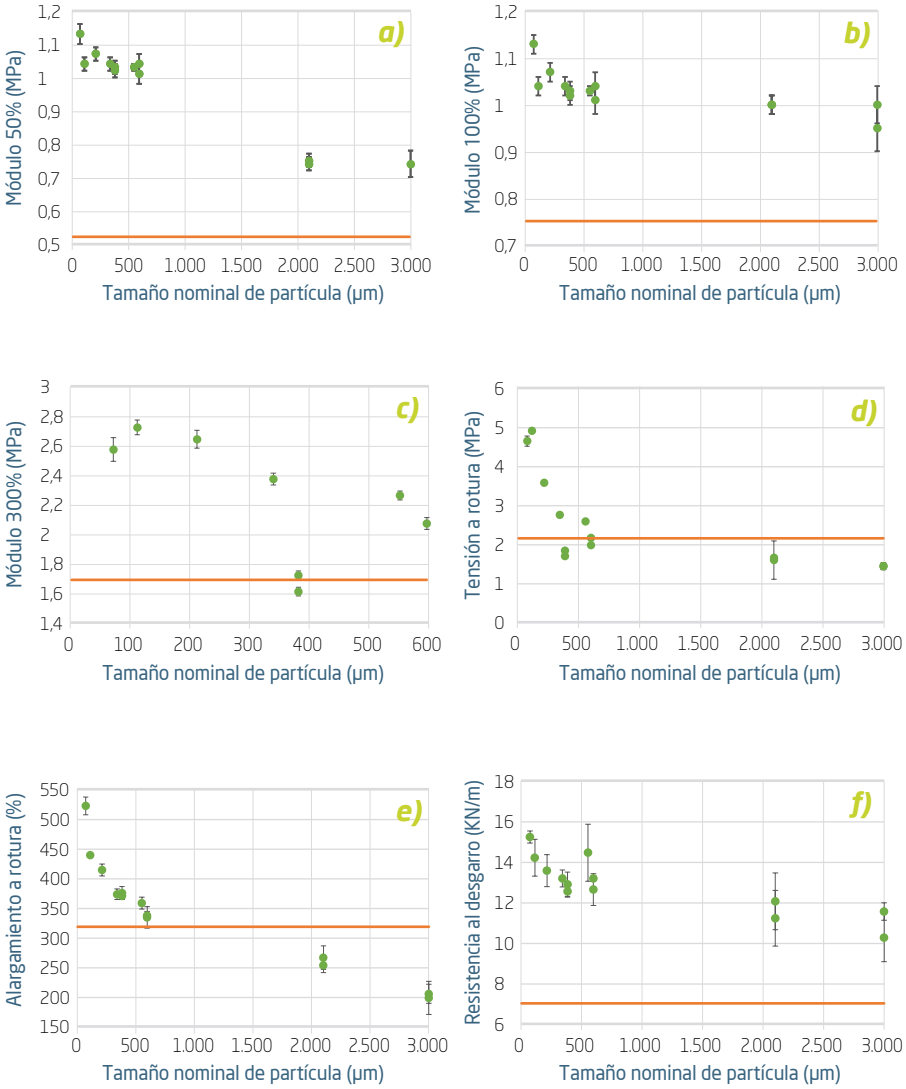


Figura 3.13. Variación del módulo de tensión a (a) 50%, (b) 100%, (c) 300% de deformación, (d) tensión a rotura, (e) alargamiento a rotura y (f) resistencia al desgarro de las muestras de los compuestos de SBR estudiadas en función de su tamaño de partícula. La línea representa el valor de referencia de la muestra SBR0 sin caucho de NFVU

3.2.3. Efecto del caucho reciclado en el tiempo de vulcanización

Con el fin de caracterizar el efecto del tiempo de vulcanización en compuestos de caucho que contienen caucho de NFVU en su composición, algunas muestras, más concretamente aquellas denominadas SBR60-P595 y SBR60-P380 (Tabla 3.7), se han vulcanizado tanto al tiempo óptimo de vulcanización t_{95} como adicionalmente a un tiempo fijo de 20 minutos, comparando las propiedades mecánicas de dichos compuestos (Tabla 3.10). Las muestras vulcanizadas durante 20 minutos han sido identificadas añadiendo al final del nombre de la muestra *"-t20"*.

	SBR60-P380	SBR60-P380-t20	SBR60-P595	SBR60-P595-t20
Dureza Shore A (15 s)	38,5 ± 0,1	38,2 ± 0,3	39 ± 1	38,3 ± 0,2
Módulo 50, MPa	0,68 ± 0,02	0,79 ± 0,02	0,78 ± 0,03	0,77 ± 0,03
Módulo 100, MPa	0,90 ± 0,02	1,03 ± 0,02	1,04 ± 0,03	1,01± 0,03
Módulo 300, MPa	1,65 ± 0,03	1,61 ± 0,03	2,07 ± 0,04	1,88 ± 0,05
Tensión a rotura, MPa	1,78 ± 0,03	1,69 ± 0,04	2,16 ±0,03	1,97 ± 0,05
Alargamiento a rotura, %	366 ± 12	375 ± 11	337 ± 7	325 ± 18
Resistencia al desgarro, kN/m	12,0 ± 0,4	12,5 ± 0,3	13,2 ± 0,1	12,6 ± 0,8

Tabla 3.10. Principales propiedades mecánicas de los compuestos de SBR estudiados en función del tiempo de vulcanización

Figura 3.14. Variación de las propiedades mecánicas de los compuestos de SBR estudiados al aumentar el tiempo de vulcanización

En la Figura 3.14 se puede observar que el efecto del tiempo de vulcanización cuando las muestras han alcanzado el plateau es mínimo, se encuentra dentro del error asociado a la medida y no presenta tendencia alguna. Por consiguiente, no es necesario alargar el tiempo de vulcanización a pesar del plateau marchante, ya que no afectaría a las propiedades finales de los compuestos. Sin embargo, este tipo de plateau ascendente en la curva de vulcanización (debido a la adición de caucho reciclado procedente del NFVU) puede ser una importante ventaja tecnológica para la vulcanización de grandes piezas de caucho donde es necesario alargar los tiempos de vulcanización para alcanzar la densidad de entrecruzamiento adecuada en el interior de la pieza sin provocar la degradación y pérdida de propiedades en la superficie.

3.2.4. Reproducibilidad de los resultados

Con el fin de evaluar la reproducibilidad de los resultados obtenidos cuando se utiliza polvo de caucho reciclado como materia prima secundaria, se presenta el estudio de dos muestras diferentes (diferente batch) de dos de los compuestos de caucho estudiados previamente. En concreto, se duplicaron las muestras de los compuestos SBR60-P550, con 60 pcc de polvo de caucho P550, y SBR60-P380, con 60 pcc de polvo de caucho P380, denominándose SBR60-P550b y SBR60-P380b, respectivamente.

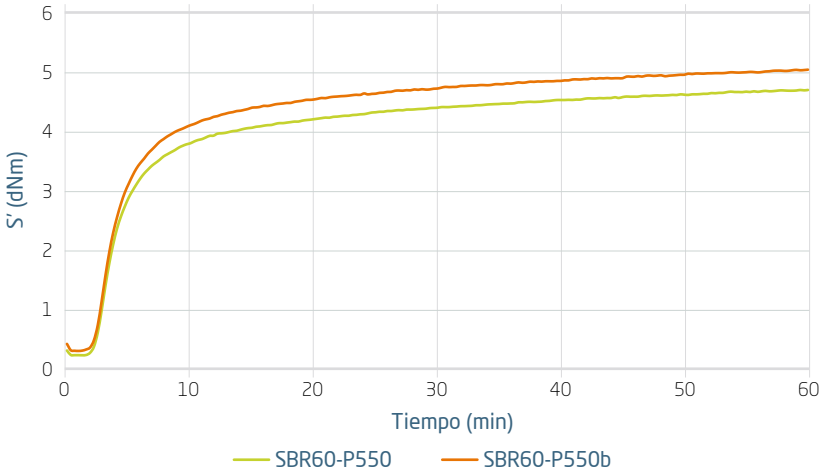


Figura 3.15. Curvas de vulcanización de dos muestras (diferente batch) del compuesto SBR60-P550 con 60 pcc de polvo de caucho de NFVU P550 (Tabla 3.6)

Si se comparan las curvas de vulcanización (Figura 3.15) y sus parámetros más significativos (Tabla 3.11) de las dos muestras del compuesto SBR60-P550, se puede observar que los resultados son muy similares sin variaciones significativas. Si tomamos como referencia la variación del par de fuerzas y los tiempos de prevulcanización y vulcanización, las diferencias entre las dos muestras estarían por debajo del 5%.

	SBR60-P550	SBR60-P550b
T_{max}, dNm	4,678	5,021
T_{min}, dNm	0,216	0,297
ΔT, dNm	4,462	4,724
t_2, min	2,33	2,30
t_{90}, min	21,95	21,07
t_{97}, min	**43,40**	**43,81**

Tabla 3.11. Parámetros de vulcanización de dos muestras (diferente batch) del compuesto

En cuanto a las propiedades físicas de los compuestos vulcanizados (Tabla 3.12), se puede observar una tendencia semejante entre las muestras que han sido repetidas (Figura 3.16), con variaciones en las propiedades en torno al 5% y diferencias máximas en torno al 10%.

	SBR60-P550	SBR60-P550b	SBR60-P380	SBR60-P380b
Dureza Shore A (15 s)	38,3 ± 0,1	38,3 ± 0,4	38,5 ± 0,1	38,7 ± 0,2
Módulo 50, MPa	0,76 ± 0,01	0,72 ± 0,02	0,68 ± 0,02	0,79 ± 0,02
Módulo 100, MPa	1,03 ± 0,01	0,99 ± 0,02	0,90 ± 0,02	1,02 ± 0,02
Módulo 300, MPa	2,26 ± 0,03	2,33 ± 0,01	1,65 ± 0,03	1,72 ± 0,03
Tensión a rotura, MPa	2,58 ± 0,04	2,38 ± 0,04	1,78 ± 0,03	1,83 ± 0,03
Alargamiento a rotura, %	359 ± 10	318 ± 13	366 ± 12	370 ± 5
Resistencia al desgarro, kN/m	13 ± 3	13,1 ± 0,6	12,0 ± 0,4	12,9 ± 0,6

Tabla 3.12. Propiedades físicas de dos muestras (diferente batch) de los compuestos SBR60-P550 y SBR60-P380

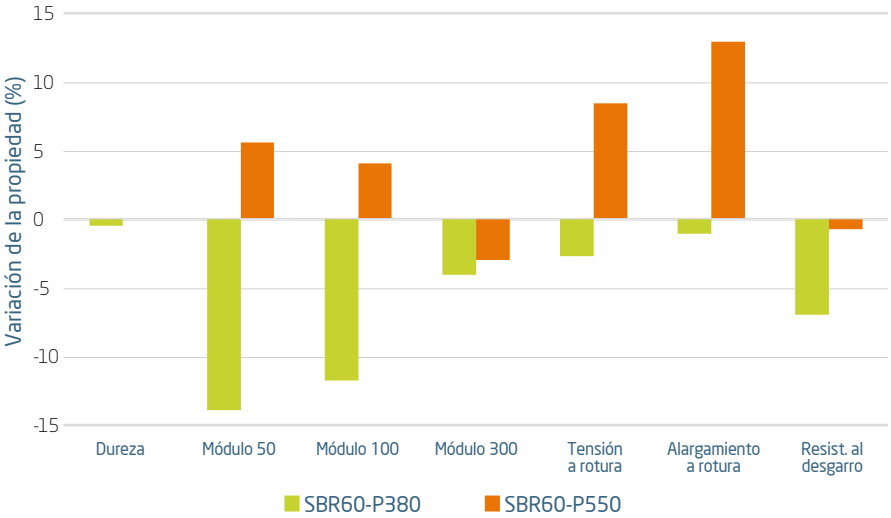


Figura 3.16. Variación de las propiedades mecánicas entre las muestras repetidas de los compuestos de SBR estudiados

Gracias a estos experimentos se ha demostrado que el polvo de caucho procedente del reciclado del NFVU, a pesar de ser una materia prima secundaria heterogénea y compleja en su composición, es capaz de generar productos de caucho muy reproducibles y con poca variabilidad en sus propiedades.

3.2.5. Conclusiones

Se ha evaluado el efecto del caucho de NFVU como aditivo en compuestos de caucho teniendo en cuenta el contenido de caucho reciclado y el tamaño de sus partículas, además del efecto sobre la vulcanización de dichos compuestos.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados se puede concluir que:

- Los compuestos de caucho son capaces de admitir grandes cantidades de polvo de caucho reciclado (al menos la matriz de SBR), que se comporta de una forma similar a una carga semireforzante. Cabe destacar la mejora significativa de la resistencia al desgarro de la matriz de SBR.

- La disminución del tamaño de partícula incrementa el efecto semi-reforzante del caucho de NFVU, ya que se incrementa ligeramente, aunque de manera sistemática, la dureza y los módulos al 50% y 100% de deformación a medida que disminuye el tamaño. De igual forma, se observa una mejora moderada de la resistencia al desgarro, de los módulos al 300% de deformación y un incremento significativo de la tensión a rotura.

- La adición de caucho procedente del NFVU tiene una significativa influencia en la reacción de vulcanización. En el caso de la matriz elastomérica empleada como ejemplo en este capítulo, además de producirse una reducción del tiempo de prevulcanización, se alcanza un plateau marchante, que no afecta a las propiedades finales, y puede ser una importante ventaja tecnológica para la vulcanización de grandes piezas de caucho donde es necesario alargar los tiempos de vulcanización para alcanzar la densidad de entrecruzamiento adecuada sin provocar degradación y pérdida de propiedades en la superficie.

- Finalmente, se ha demostrado que el polvo de caucho procedente del NFVU, a pesar de ser una materia prima secundaria heterogénea y compleja en su composición, es capaz de generar compuestos de caucho reproducibles y con poca variabilidad en sus propiedades.

A-170
117

Durabilidad: efecto del caucho reciclado

4

Los cauchos suelen ser polímeros orgánicos que contienen en su estructura insaturaciones y centros químicamente reactivos (para facilitar el proceso de vulcanización) que son particularmente atacables por el oxígeno y el ozono. Aunque la oxidación de los cauchos suele ser un proceso lento, resulta activado por el calor, la fatiga mecánica, la luz, la exposición a ambientes agresivos, o la presencia de ciertas sustancias o contaminantes que degradan al material. Estos procesos de envejecimiento provocan alteraciones más o menos significativas en las propiedades y prestaciones de estos materiales a lo largo de su tiempo de servicio, limitando su durabilidad y aplicabilidad. El principal objetivo de este capítulo es evaluar el efecto de la adición de polvo de caucho de NFVU sobre la durabilidad y el tiempo de vida útil en servicio de materiales elastoméricos.

La vida útil en servicio de un compuesto elastomérico se define como el tiempo requerido para que éste falle y no cumpla con la función para la cual fue diseñado. Por tanto, la vida útil solo podría ser medida sobre el producto completo en condiciones de servicio. Debido a la imposibilidad de realizar este tipo de ensayos (por cuestiones materiales, temporales y económicas), se recurre a métodos simplificados y acelerados, donde las condiciones adversas se extreman respecto a las condiciones de servicio, cuantificando la evolución de las propiedades del material con el tiempo de exposición. Por tanto, los resultados obtenidos a través de estos métodos acelerados deben ser tomados como una valiosa información predictiva pero que posee importantes limitaciones y que, por tanto, debe ser validada a través de la experiencia y los resultados obtenidos a lo largo del tiempo con las evidencias obtenidas en servicio.

El método más empleado para acelerar la degradación de los materiales de caucho es mantenerlos durante cierto tiempo en aire a temperatura superior a la ambiental tal y como se describe en la norma UNE-ISO 188. En estos experimentos suelen emplearse estufas con circulación forzada donde el aire se renueva periódicamente. El efecto del envejecimiento se evalúa a través de la variación de las propiedades físicas del caucho como la dureza, los módulos de tensión a bajas deformaciones, así como la tensión y el alargamiento a rotura. Esta variación se expresa en tanto por ciento respecto al valor original de la propiedad, excepto en el caso de la dureza, que se expresa en unidades de dureza.

Es importante tener en cuenta en los ensayos acelerados de degradación (a elevada temperatura) el papel fundamental que juega la presencia de oxígeno. En condiciones de servicio ordinarias (de temperatura y tiempo), las reacciones de oxidación se producen incluso cuando la concentración de oxígeno es muy baja. Sin embargo, en los ensayos de envejecimiento por temperatura, las reacciones de oxidación son aceleradas para que se produzcan en el intervalo de tiempo característico (días en lugar de años o décadas), por lo que el proceso de oxidación se encuentra restringido por la velocidad de difusión del oxígeno a través del caucho. Este es un punto muy importante a la hora de diseñar los experimentos y las dimensiones de las probetas a ensayar, ya que de no tenerse en cuenta este aspecto, es posible limitar y restringir la validez de los resultados obtenidos a través de métodos acelerados. Por tanto, si a lo largo de estos ensayos se detectaran gradientes de degradación, se demostraría una limitación por la difusión del oxígeno y por tanto, estos ensayos dejarían de representar el comportamiento real del compuesto en las condiciones de servicio ordinarias.

Con el fin de obtener información sobre el efecto de la incorporación de polvo de caucho procedente del reciclado del NFVU en el envejecimiento acelerado de compuestos de caucho, se han seleccionado dos matrices características, SBR y EPDM. Por un lado, el SBR es un caucho de uso general de elevada reactividad y fácilmente oxidable que puede ser utilizado como ejemplo de otros cauchos diénicos (la mayoría de los cauchos comerciales). Por otro lado, el EPDM es un caucho que contiene un bajo porcentaje de insaturaciones y que por tanto presenta una elevada resistencia a la intemperie, a la oxidación y al envejecimiento.

4.1. Resistencia al envejecimiento de mezclas de SBR con caucho reciclado

Con el fin de estudiar cómo afecta la adición de polvo de caucho a la durabilidad de compuestos de caucho de SBR, tres muestras diferentes se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado a 70ºC durante 72 horas en una estufa con circulación de aire forzado de Tipo 2, según norma UNE-ISO 188 Método B. De ese modo, se compara una matriz de SBR de referencia (SBR0) con una muestra que contiene 60 pcc de polvo de caucho de 550 µm procedente de molienda ambiental de neumáticos de camión (SBR60-P550) y un compuesto que contiene 20 pcc de negro de carbono N772 (SBR20-N772). Ninguno de estos compuestos posee en su composición antidegradantes (habituales en la industria del caucho) para proteger contra los efectos del envejecimiento y de esta forma poder tener unos resultados más directos sobre el comportamiento de la matriz. En la Tabla 4.1 se recogen las propiedades físicas originales de estos compuestos de caucho, las cuales serán ampliamente discutidas en el capítulo 5.

	SBR0	SBR60-P550	SBR20-N772
Dureza Shore A (15 s)	33,2 ± 0,5	38,3 ± 0,1	43,8 ± 0,2
Módulo 50, MPa	0,52 ± 0,01	0,76 ± 0,01	0,78 ± 0,02
Módulo 100, MPa	0,75 ± 0,01	1,03 ± 0,01	1,18 ± 0,03
Módulo 300, MPa	1,69 ± 0,06	2,26 ± 0,03	6,0 ± 0,2
Tensión a rotura, MPa	2,1 ± 0,1	2,58 ± 0,04	6,2 ± 0,8
Alargamiento a rotura, %	368 ± 16	359 ± 10	309 ± 14
Resistencia al desgarro, kN/m	7,0 ± 0,6	13 ± 3	12,4 ± 0,9

Tabla 4.1. Propiedades físicas iniciales de las muestras de SBR: referencia (SBR0), con polvo de caucho (SBR60-P550) y con negro de carbono (SBR20-N772)

En la Tabla 4.2 se indican los cambios porcentuales en las propiedades medidas, de acuerdo con la norma de ensayo de la propiedad correspondiente. Los valores positivos indican un aumento, mientras que los valores negativos indican una disminución de dicha propiedad tras el envejecimiento con respecto a la muestra original.

	SBR0	SBR60-P550	SBR20-N772
Dureza Shore A (15 s)	6,86	5,89	3,18
Módulo 50, MPa	7,69	17,11	6,41
Módulo 100, MPa	10,67	19,42	8,47
Módulo 300, MPa	26,63	5,75	12,06
Tensión a rotura, MPa	-6,05	-6,98	13,23
Alargamiento a rotura, %	-21,86	-12,77	-0,39
Resistencia al desgarro, kN/m	25,71	12,71	22,13

Tabla 4.2. Variación de las propiedades físicas de las muestras de SBR tras su envejecimiento acelerado a 70ºC durante 72 horas: referencia (SBR0), con polvo de caucho (SBR60-P550) y con negro de carbono (SBR20-N772)

Todas las muestras de SBR envejecidas se comportan de la misma forma, incrementándose ligeramente la dureza Shore A (Figura 4.1) y los módulos a tracción (figuras 4.2a, 4.2b y 4.2c) debido fundamentalmente a un incremento de la densidad de entrecruzamientos que conlleva a un aumento de la rigidez del compuesto. Por esa razón se observa una ligera disminución de la tensión a rotura de los compuestos (Figura 4.2d), debido a un descenso del alargamiento a rotura, a excepción del compuesto reforzado con negro de carbono (Figura 4.2e). Finalmente, podemos concluir que el proceso de envejecimiento del SBR conlleva un aumento en la resistencia al desgarro (Figura 4.2f).

Figura 4.1. Variación de la dureza Shore A de las muestras de SBR estudiadas expresada como la diferencia calculada entre la dureza de la muestra envejecida y la dureza de la muestra original

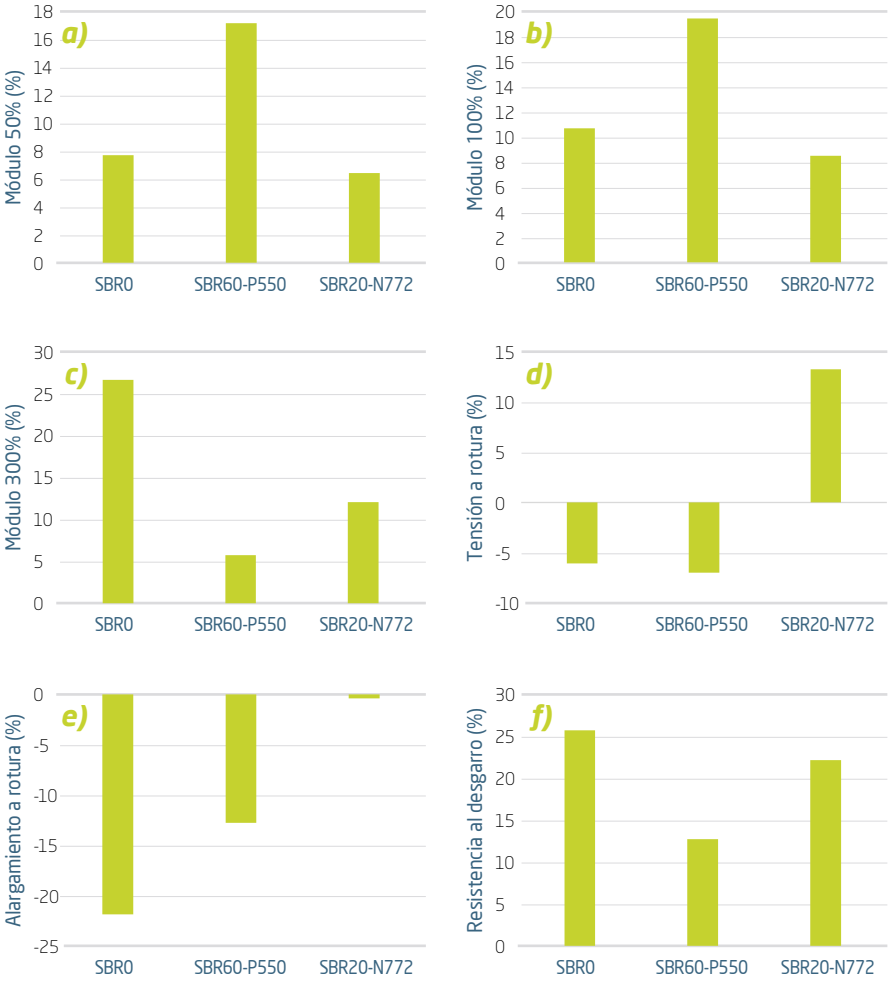


Figura 4.2. Variación del módulo de tensión a (a) 50%, (b) 100%, (c) 300% de deformación, (d) tensión a rotura, (e) alargamiento a rotura y (f) resistencia al desgarro durante el envejecimiento de las muestras de SBR estudiadas según norma UNE-ISO 188

A partir de los resultados obtenidos se desprende que en ningún caso se han obtenido evidencias significativas que demuestren un empeoramiento en la resistencia al envejecimiento de las muestras de caucho de SBR por el hecho de incorporar polvo de caucho reciclado en su formulación.

4.2. Resistencia al envejecimiento de mezclas de EPDM con caucho reciclado

Con el fin de estudiar cómo afecta la adición de polvo de caucho a la durabilidad del caucho de EPDM, tres muestras diferentes se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado a 70ºC durante 72 horas en una estufa con circulación de aire forzado de Tipo 2, según norma UNE-ISO 188 Método B.

De ese modo, una matriz de EPDM de referencia (EPDM0) se compara con la muestra EPDM60-P550 que contiene 60 pcc de polvo de caucho de 550 µm procedente de molienda ambiental de neumáticos de camión (P550) y un compuesto que contiene 20 pcc de negro de carbono N772 (denominado EPDM20-N772). En la Tabla 4.3 se recogen las propiedades físicas originales de estos compuestos de caucho, las cuales serán ampliamente discutidas en el capítulo 5.

	EPDM0	EPDM60-P550	EPDM20-N772
Dureza Shore A (15 s)	59,2 ± 0,3	68,0 ± 0,4	65,2 ± 0,1
Módulo 50, MPa	1,12 ± 0,04	1,75 ± 0,02	1,51 ± 0,03
Módulo 100, MPa	1,36 ± 0,03	2,27 ± 0,03	2,0 ± 0,1
Módulo 300, MPa	2,65 ±0,03	-	-
Tensión a rotura, MPa	3,1 ± 0,4	3,37 ± 0,05	6 ± 2
Alargamiento a rotura, %	330 ± 27	263 ± 3	254 ± 40
Resistencia al desgarro, kN/m	12,1 ± 0,4	29,38 ± 3	19,0 ± 0,4

Tabla 4.3. Propiedades físicas originales de las muestras de EPDM: referencia (EPDM0), con polvo de caucho (EPDM60-P550) y con negro de carbono (EPDM20-N772)

En la Tabla 4.4 se indican los cambios porcentuales en las propiedades medidas, de acuerdo con la norma de ensayo de la propiedad correspondiente. El signo + indica aumento y el signo - indica disminución de dicha propiedad durante el envejecimiento con respecto a la muestra original.

Es importante destacar que en todas las muestras de EPDM envejecidas se observa un mínimo incremento de la dureza Shore A tal y como se muestra en la Figura 4.3. En cuanto a los módulos a tracción (Figura 4.4), la muestra de referencia (EPDM0) y la reforzada con negro de carbono (EPDM20-N772) sufren un importante descenso durante el envejecimiento, mientras que la muestra que contiene el polvo de caucho de NFVU se comporta de manera contraria, sufriendo un ligero incremento de los módulos. En cuanto a las propiedades a rotura, la muestra EPDM0 sufre un descenso tanto del alargamiento como de la tensión a rotura, mientras que las dos muestras cargadas ven incrementadas sus propiedades finales a tracción (Figura 4.4). Sin embargo, la variación de las propiedades en la muestra que contiene polvo de caucho tras el envejecimiento es sustancialmente inferior. Finalmente, podemos concluir que durante el proceso de envejecimiento de los compuestos de EPDM estudiados se observa una importante disminución de la resistencia al desgarro (Figura 4.4), salvo para la muestra con polvo de caucho que presenta un ligero incremento de la resistencia al desgarro tras el envejecimiento.

	EPDM0	EPDM60-P550	EPDM20-N772
Dureza Shore A (15 s)	3,30	0,16	2,24
Módulo 50, MPa	-50	10,86	-45,03
Módulo 100, MPa	-38,97	11,45	-36
Módulo 300, MPa	-19,25	-	-
Tensión a rotura, MPa	-34,20	9,50	16,03
Alargamiento a rotura, %	-12,80	3,35	21,19
Resistencia al desgarro, kN/m	-27,45	4,66	-20,50

Tabla 4.4. Variación de las propiedades físicas de las muestras de EPDM tras su envejecimiento acelerado a 70ºC durante 72 horas: referencia (EPDM0), con polvo de caucho (EPDM60-P550) y con negro de carbono (EPDM20-N772)

La clara variación del comportamiento de la matriz de EPDM frente al envejecimiento cuando se añade polvo de caucho procedente del NFVU debe atribuirse fundamentalmente a la mezcla de cauchos presentes en la composición de esta materia prima secundaria (fundamentalmente SBR y NR) y a su diferente comportamiento y reactividad frente a la oxidación.

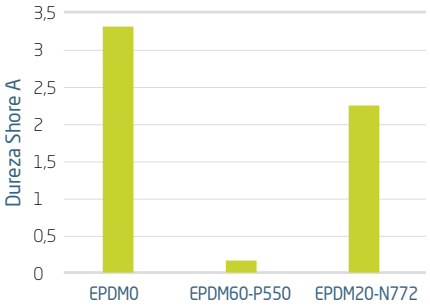


Figura 4.3. Variación de la dureza Shore A de las muestras de EPDM estudiadas expresada como la diferencia calculada entre la dureza de la muestra envejecida y la dureza de la muestra original

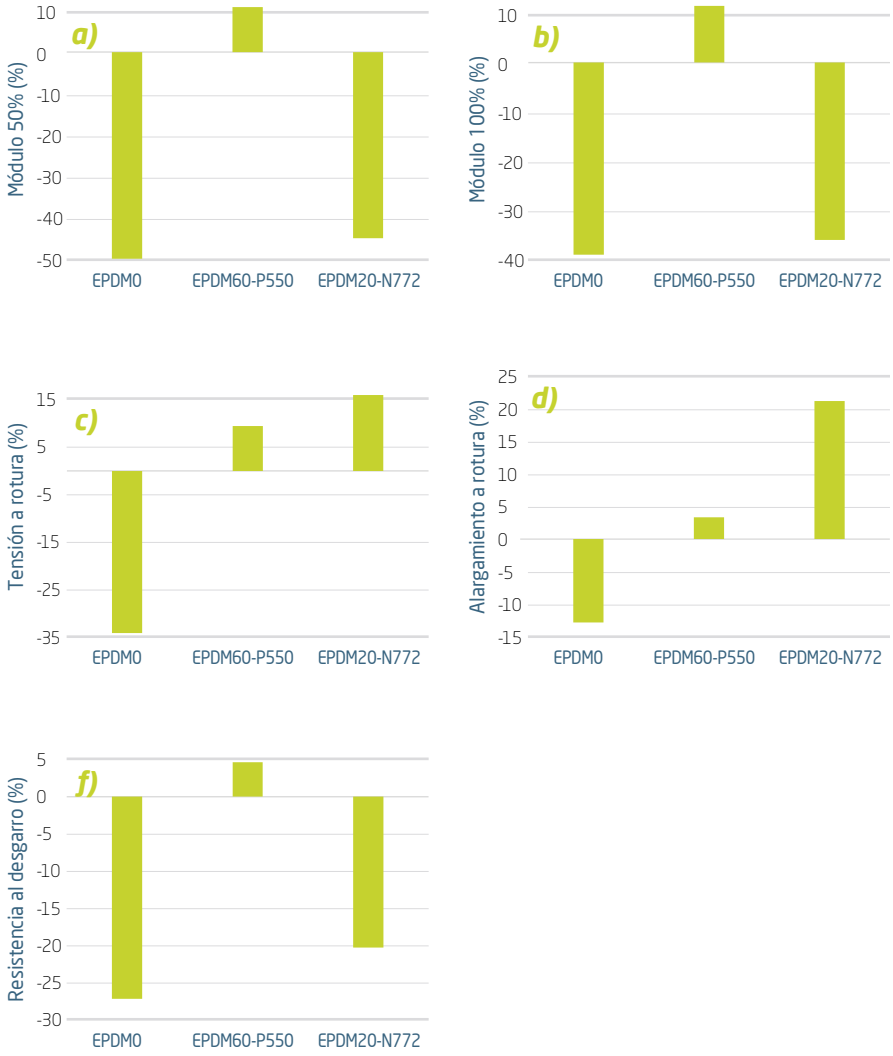


Figura 4.4. Variación del módulo de tensión a (a) 50%, (b) 100% de deformación, (c) tensión a rotura, (d) alargamiento a rotura y (e) resistencia al desgarro durante el envejecimiento de las muestras de EPDM estudiadas según norma UNE-ISO 188

4.3. Conclusiones

En vista de los resultados obtenidos para las matrices de SBR y EPDM es posible afirmar que la adición de polvo de caucho de NFVU no ejerce un efecto significativo sobre el envejecimiento de estas matrices, si bien es cierto que son compuestos de caucho muy simplificados en los que no se ha introducido un sistema de protección con antidegradantes adecuados. En este sentido, cuando el polvo de caucho sea introducido en un compuesto de carácter industrial que contenga todos los antidegradantes en las proporciones óptimas para poder proteger el producto y optimizar su durabilidad en servicio, hay que tener en cuenta que se está introduciendo una importante fracción de caucho sensible a la oxidación y que por lo tanto se va a producir un efecto diluyente que hay que compensar a través de la re-optimización del sistema de protección (al igual que sucede con el sistema de vulcanización y de reforzamiento)[53] para alcanzar la resistencia al envejecimiento adecuado de acuerdo con la aplicación del producto.

Casos prácticos

5

En el capítulo 3, se ha presentado el efecto de la adición en elevadas proporciones (por encima de 60 pcc) de granulado y polvo de caucho procedente del NFVU como materia prima secundaria en compuestos de caucho, empleando una matriz de caucho virgen de SBR como ejemplo. Se ha demostrado que el polvo de caucho siempre modifica el proceso de vulcanización en estos compuestos. Además, presenta un efecto semi-reforzante en este tipo de compuestos en función de su composición (contenido en cargas y caucho natural) y granulometría, ya que la morfología de las partículas (diferente atendiendo al tipo de molienda aplicado) parece no tener un efecto reseñable.

Con el fin de evaluar el potencial efecto reforzante del polvo de caucho en diferentes matrices de caucho, a lo largo de este capítulo se estudiarán las propiedades de mezclas basadas en tres de los cauchos más empleados a nivel industrial, como son:

A) copolímero de estireno-butadieno (SBR)

B) caucho natural (NR)

C) terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

Dichas mezclas incluyen 60 pcc de polvo de caucho de NFVU de diferente granulometría y diferente tipo de molienda. Estas mezclas con elevados contenidos en caucho reciclado serán comparadas con aquellas reforzadas con negro de carbono N772. Este grado de negro de carbono posee propiedades semi-reforzantes debido a su baja superficie específica (área BET~32 m^2/g) y estructura (COAN~59 $cm^3/100$ g), siendo ampliamente utilizado en la industria del caucho en aplicaciones como mangueras, correas de transmisión, sistemas antivibración, juntas o incluso en la capa interna de los neumáticos (inner liner).

CASO PRÁCTICO A
CAUCHO DE SBR

El caucho de estireno-butadieno (SBR) es el caucho sintético más importante tanto en producción como consumo debido a sus buenas propiedades elásticas y de resistencia mecánica, las cuales se adquieren cuando está convenientemente formulado con cargas reforzantes, siendo el caucho más utilizado en la fabricación de neumáticos, suelas de calzado, bandas transportadoras, correas de transmisión y artículos moldeados, entre otros.

A.1. Materiales y compuestos

En esta sección se comparan las propiedades de los siguientes compuestos de caucho de SBR: sin reforzar (SBR0, referencia), reforzado con 60 pcc de polvo del NFVU de 550 µm procedente de molienda ambiental (SBR60-P550) y de 70 µm procedente de molienda criogénica (SBR60-P70), además de dos compuestos reforzados con negro de carbono N772 tal y como se muestra en la Tabla A.1.

Formulación (pcc)	*SBR0*	*SBR60-P550*	*SBR60-P70*	*SBR20-N772*	*SBR60-N772*
SBR 5025-0	100	100	100	100	100
Polvo de caucho P550	0	60	0	0	0
Polvo de caucho P70	0	0	60	0	0
Negro de Carbono N772	0	0	0	20	60
ZnO	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2	2	2
CBS	2	2	2	2	2
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TOTAL	**108,5**	**168,5**	**168,5**	**128,5**	**168,5**

Tabla A.1. Formulaciones de las mezclas de SBR estudiadas: referencia (SBR0), con polvo de caucho de 550 µm (SBR60-P550) y 70 µm (SBR60-P70), así como aquellas con negro de carbono (SBR20-N772 y SBR60-N772)

Es importante señalar que las dos muestras reforzadas con negro de carbono se diferencian en la cantidad de dicha carga incorporada a la matriz de caucho, con el fin de poder analizar dos diferentes escenarios del comportamiento reforzante del polvo de caucho:

a) considerar el 100% del caucho de NFVU como carga reforzante

b) considerar solamente las cargas reforzantes presentes en el mismo

La muestra SBR60-N772 contiene 60 pcc de negro de carbono, considerando una relación 1:1 de polvo de caucho por negro de carbono (*escenario a*). En este caso se evalúa la posibilidad de que todo el polvo de caucho se comporte como un elemento reforzante, similar al concepto de carga sólida tradicional. Este es el escenario más sencillo y utilizado en la industria del caucho cuando se emplea el polvo de caucho directamente como una carga semi-reforzante en sustitución de otras partículas sólidas.

La muestra SBR20-N772 contiene 20 pcc de negro de carbono, considerando que la capacidad reforzante del polvo de caucho solo recae sobre la fracción de carga que posee en su composición (*escenario b*). En esta aproximación se evalúa un escenario más complejo pero más realista del uso del polvo de caucho como una nueva materia prima secundaria que aporta diferentes componentes a la matriz elastomérica a la que se incorpora.

Atendiendo a los resultados del análisis de la composición del caucho de NFVU obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos (TGA) del polvo P550 (Figura A.1), los 60 pcc de polvo de caucho incorporados en la muestra SBR60-P550 (se tienen en cuenta las mismas cantidades para la muestra SBR60-P70) están compuestos por aproximadamente:

- 3 g de aceites y sustancias volátiles
- 35 g de una mezcla de cauchos (NR, SBR y BR fundamentalmente)
- 18 g de una mezcla de negros de carbono (procedentes de las diferentes partes del neumático)
- 4 g de residuos inorgánicos (fundamentalmente ZnO y sílices) que en este caso también se consideran cargas

Por tanto, teniendo en cuenta la composición del polvo de caucho es posible reagrupar la formulación de los compuestos de caucho donde se ha incorporado (ver Tabla A.2), observando dos importantes factores:

i) la fracción de cargas incorporadas es muy inferior a lo asumido en el *escenario* a, ya que únicamente el 37% del polvo de caucho incorporado a la matriz elastomérica se comportaría como elementos reforzantes.

ii) aproximadamente el 58% del polvo del NFVU es caucho entrecruzado que se incorpora a la matriz elastomérica. Por tanto, si asumimos como fracción total de caucho la suma de ambas contribuciones, esto provoca un importante efecto diluyente en el sistema de vulcanización, sistema de reforzamiento y sistema de protección (antidegradantes) incorporados a la fórmula original que debe tenerse en cuenta.

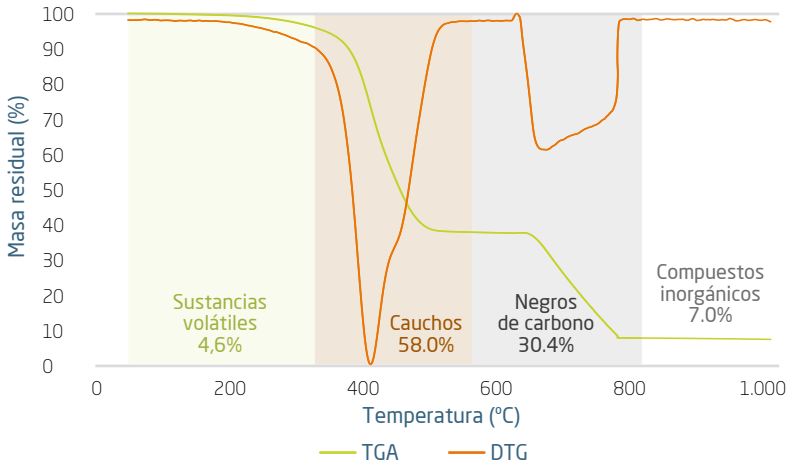


Figura A.1. Análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra de polvo de caucho de NFVU P550 donde se distinguen las diferentes regiones para la caracterización relativa de sus componentes mayoritarios

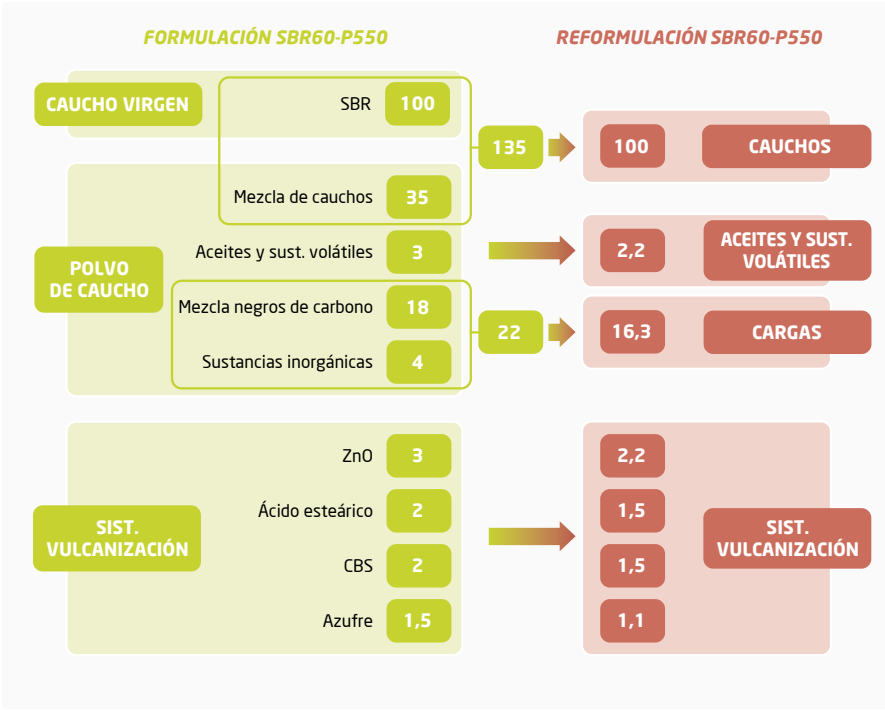


Tabla A.2. Formulación de la muestra de SBR reforzada con polvo de caucho de 550 µm (SBR60-P550) atendiendo a los diferentes componentes presentes en el polvo de caucho

A.2. Curvas de vulcanización

A partir de las curvas de vulcanización (Figura A.2) se determinan los principales parámetros de este proceso, tal y como muestra la Tabla A.3.

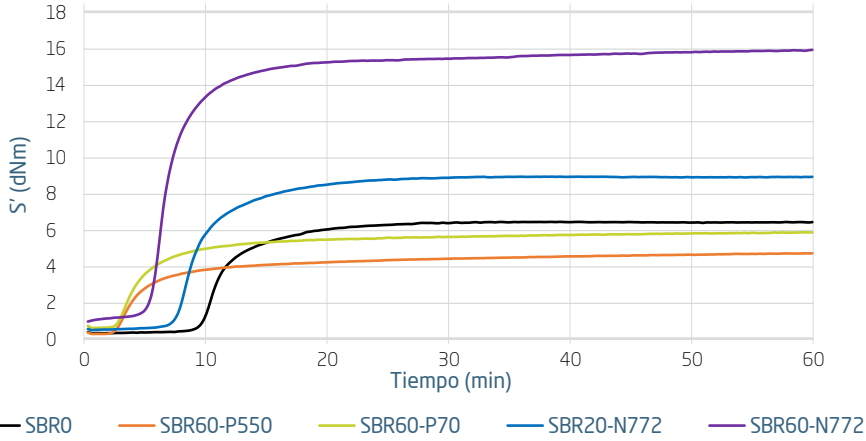


Figura A.2. Comparación de las curvas de vulcanización de las muestras de SBR: referencia (SBR0), con polvo de caucho (SBR60-P550, SBR60-P70) y con negro de carbono (SBR20-N772, SBR60-N772)

	SBR0	SBR60-P550	SBR60-P70	SBR20-N772	SBR60-N772
T_{max}, dNm	6,404	4,678	5,838	8,901	15,87
T_{min}, dNm	0,253	0,216	0,559	0,438	0,91
ΔT, dNm	6,151	4,462	5,279	8,463	14,96
t_2, min	10,52	2,33	2,51	6,20	3,98
t_{90}, min	18,16	21,95	15,74	16,35	12,84
t_{97}, min	**24,32**	**43,40**	**39,04**	**22,84**	**32,37**

Tabla A.3. Parámetros de vulcanización de las muestras SBR: referencia (SBR0), con polvo de caucho (SBR60-P550, SBR60-P70) y con negro de carbono (SBR20-N772, SBR60-N772)

Como puede observarse, la incorporación de fracciones crecientes de negro de carbono reduce el tiempo de inducción en el proceso de vulcanización del caucho de SBR. Sin embargo, su efecto es menor que el observado en los compuestos que contienen polvo de caucho. Lo que parece evidente, es que en ambos casos la adición de estas partículas interfiere en la química del proceso de vulcanización.

En cuanto a los tiempos óptimos de vulcanización, la adición de 60 pcc de negro de carbono (SBR60-N772), al igual que pasa con el polvo de caucho, provocan que el plateau sea marchante, por lo que el tiempo de vulcanización se incrementa notablemente y depende en gran medida del tiempo de registro de la curva.

Es importante destacar que a medida que se incrementa la fracción de negro de carbono, el par de fuerzas mínimo aumenta, ya que la viscosidad de la muestra es cada vez mayor, superando en el caso de la muestra SBR60-N772 los valores obtenidos en los compuestos con polvo de caucho. Sin embargo, una medida directa de la viscosidad Mooney (Figura A.3) revela que la muestra que contiene 20 pcc de negro de carbono prácticamente mantiene la viscosidad Mooney de la matriz de SBR (50 UM), mientras que la adición de 60 pcc de polvo de caucho incrementa la viscosidad hasta las 77 UM. En este caso, en el que se están caracterizando las propiedades de los compuestos de caucho sin vulcanizar, la viscosidad va a verse afectada por la fracción de partículas de caucho vulcanizadas del polvo del NFVU y no solo de la fracción de carga en su composición.

Finalmente, es importante decir que el par de fuerzas máximo en los compuestos de caucho con negro de carbono se incrementa debido fundamentalmente al efecto reforzante de estas partículas, ya que recientes estudios por RMN han demostrado que la densidad de entrecruzamientos en este tipo de compuestos tiende a disminuir ligeramente por la interacción del sistema de vulcanización con la superficie de las partículas de negro de carbono[34,54-56]. Como consecuencia, la variación del par de fuerzas en estos compuestos aumenta con el contenido y el efecto reforzante del negro de carbono. En el caso de las muestras que contienen polvo de caucho, la variación del par de fuerzas (Tabla A.3) es incluso inferior a la muestra de SBR sin cargas (SBR0), lo que indica con claridad un importante efecto de estas partículas sobre el proceso de vulcanización, que provoca un significativo descenso de la densidad de entrecruzamientos y por tanto, del par de fuerzas alcanzado en el reómetro. Este es un factor que debe tenerse en cuenta para el correcto uso de polvo de caucho de NFVU como materia prima secundaria en la industria del caucho, tal y como se discutirá a lo largo de este capítulo.

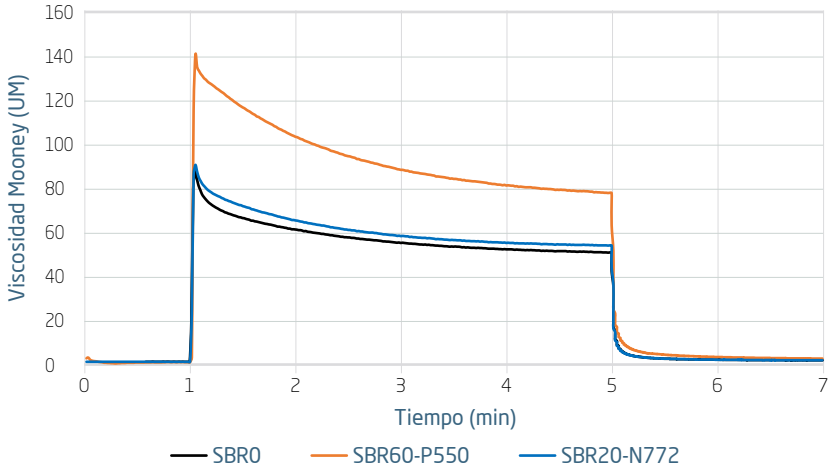


Figura A.3. Comparación de la viscosidad Mooney ML(1+4) a 100 °C de las muestras de SBR: referencia (SBR0), con 60 pcc de polvo de caucho (SBR60-P550) y con 20 pcc de negro de carbono (SBR20-N772)

A.3. Propiedades físicas

Las principales propiedades físicas de los materiales estudiados se muestran en la Tabla A.4.

	SBR0	SBR60-P550	SBR60-P70	SBR20-N772	SBR60-N772
Dureza Shore A (15 s)	33,2 ± 0,5	38,3 ± 0,1	40,9 ± 0,5	43,8 ± 0,2	60,00 ± 0,09
Módulo 50, MPa	0,52 ± 0,01	0,76 ± 0,01	0,85 ± 0,03	0,78 ± 0,02	1,71 ± 0,07
Módulo 100, MPa	0,75 ± 0,01	1,03 ± 0,01	1,13 ± 0,02	1,18 ± 0,03	3,6 ± 0,2
Módulo 300, MPa	1,69 ± 0,06	2,26 ± 0,03	2,57 ± 0,08	6,0 ± 0,2	-
Tensión a rotura, MPa	2,1 ± 0,1	2,58 ± 0,04	4,6 ± 0,1	6,2 ± 0,8	15 ± 1
Alargamiento a rotura, %	368 ± 16	359 ± 10	522 ± 15	309 ± 14	267 ± 21
Resistencia al desgarro, kN/m	7,0 ± 0,6	13 ± 3	15,2 ± 0,3	12,4 ± 0,9	24 ± 3

Tabla A.4. Propiedades físicas de las muestras de SBR: referencia (SBR0), con polvo de caucho (SBR60-P550, SBR60-P70) y con negro de carbono (SBR20-N772, SBR60-N772)

Como puede observarse en la Figura A.4, las muestras de SBR reforzadas con 60 pcc de polvo de caucho de NFVU muestran un valor mayor de dureza que la muestra de referencia (SBR0), pero sensiblemente inferior a la muestra reforzada con 60 pcc de negro de carbono (SBR60-N772). Los valores alcanzados por las muestras que contienen polvo de caucho están muy próximos al de la muestra que contiene 20 pcc de negro de carbono (SBR20-N772), ya que es aproximadamente la fracción de carga presente en las muestras en las que se ha incorporado caucho de NFVU.

Figura A.4. Resultados de dureza Shore A y su variación relativa respecto a la muestra de SBR de referencia (SBR0) de los compuestos con polvo de caucho (SBR60-P550, SBR60-P70) y con negro de carbono (SBR20-N772, SBR60-N772)

Con el fin de facilitar la comparación de las propiedades a tracción de las muestras analizadas, se representa la curva tensión-deformación más representativa de cada una de ellas (Figura A.5). Como puede observarse, las muestras reforzadas con polvo de caucho de NFVU se comportan de forma prácticamente idéntica a la muestra reforzada con 20 pcc de negro de carbono hasta deformaciones próximas al 100%, aunque muy alejado de las propiedades de la muestra que contiene 60 pcc de negro de carbono (Figura A.6a). A deformaciones superiores al 100%, las muestras reforzadas con negro de carbono muestran una subida brusca del esfuerzo, incrementando notablemente el poder reforzante de estos materiales, pero provocando la ruptura prematura del material (Figura A.6b). Sin embargo, las muestras reforzadas con polvo de caucho de NFVU no muestran esta brusca subida de propiedades a elevadas deformaciones, lo que les permite o bien mantener la deformación a rotura de la matriz de SBR (SBR60-P550) o incluso pueden incrementarla notablemente (SBR60-P70) tal y como muestra la Figura A.6b. Este comportamiento suele producirse en compuestos de caucho cuando la densidad de entrecruzamientos se ve significativamente reducida por la incorporación de cargas.

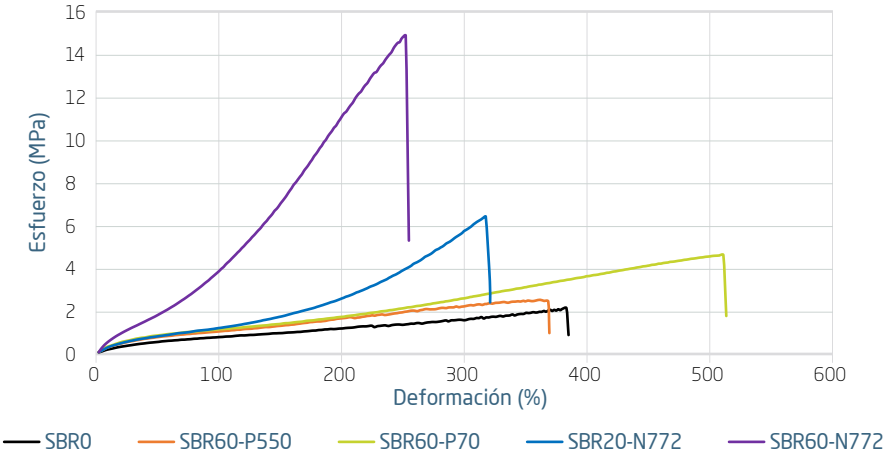


Figura A.5. Curvas tensión-deformación a tracción uniaxial de las muestras de SBR: referencia (SBR0), con polvo de caucho (SBR60-P550, SBR60-P70) y con negro de carbono (SBR20-N772, SBR60-N772)

Finalmente, es importante destacar la importante mejora en la resistencia al desgarro que muestran los compuestos de SBR que contienen polvo de caucho de NFVU (Figura A.6c), superando ligeramente a la muestra reforzada con 20 pcc de negro de carbono, aunque lejos de la mejora provocada por la adición de 60 pcc de esta carga reforzante. Para poder comprender estos resultados hay que tener en cuenta que la incorporación de una mayor fracción de cargas (SBR60-N772) dificulta la propagación de las grietas a lo largo del compuesto de caucho. Sin embargo, cuando se comparan compuestos de SBR con similares fracciones de carga (SBR60-P550, SBR60-P70 y SBR20-N772) las muestras que contienen polvo de caucho mejoran sus prestaciones al desgarro frente al negro de carbono debido a la presencia de caucho natural en su composición. El caucho natural es capaz de cristalizar por deformación en la punta de la grieta provocando una mayor resistencia al desgarro que el caucho de SBR.

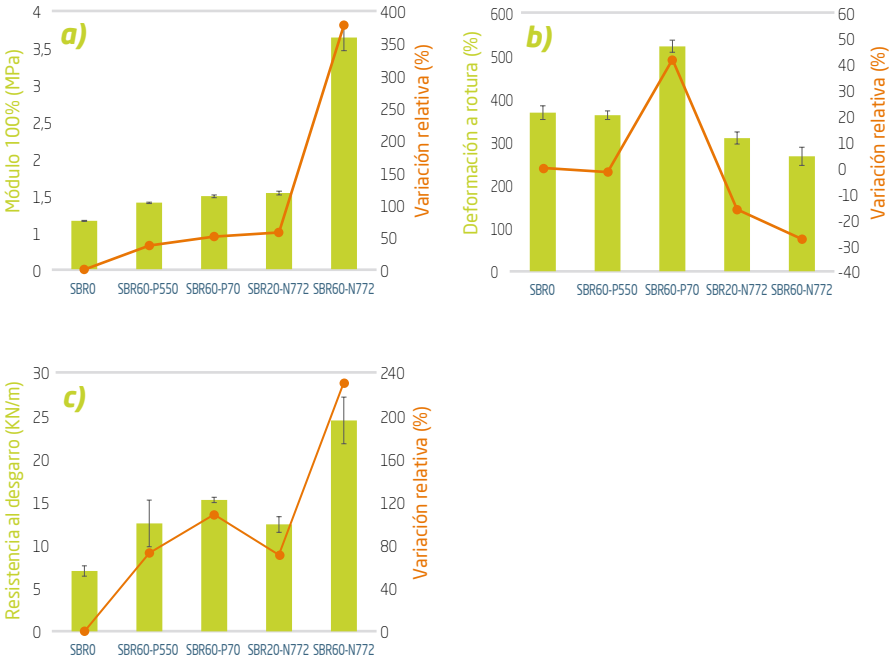


Figura A.6. Magnitud y su variación relativa respecto a la muestra de referencia (SBR0) de los compuestos con polvo de caucho (SBR60-P550, SBR60-P70) y con negro de carbono (SBR20-N772, SBR60-N772): (a) módulo de tensión a 100% de deformación, (b) deformación a rotura y (c) resistencia al desgarro

A tenor de los resultados mostrados, se puede concluir que el polvo de caucho de NFVU posee un efecto similar a una carga semi-reforzante en las propiedades del caucho de SBR. Sin embargo, esta materia prima secundaria procedente del reciclado del NFVU no puede aplicarse directamente como tal en sustitución directa y cuantitativa de otras cargas tradicionales como el negro de carbono. El polvo de caucho procedente del NFVU es un ingrediente que aporta a la formulación no solo cargas (que son los elementos verdaderamente reforzantes en su composición) sino también una mezcla de cauchos vulcanizados, aceite y restos del sistema de vulcanización original además de antidegradantes. Si se tiene en cuanta la composición del polvo de caucho, es posible determinar la fracción real de cargas incorporadas al compuesto y por tanto, estimar la capacidad reforzante de este material (ver tabla A.2). De esta forma, se ha comprobado que las muestras con 60 pcc de polvo de caucho (SBR60-P550, SBR60-P70) presentan propiedades mecánicas similares a las de la muestra reforzada con 20 pcc de negro de carbono N772 (SBR20-N772), incluyendo su comportamiento a tracción a deformaciones hasta el 100%.

La principal ventaja del polvo de caucho sobre el negro de carbono en compuestos de SBR es su capacidad de mejorar la resistencia al desgarro de esta matriz, debido no solo al contenido en cargas presente en su composición, sino también a la fracción de caucho natural que mejora esta propiedad.

La principal diferencia se observa en el comportamiento de los compuestos de caucho de SBR a elevadas deformaciones, donde las muestras reforzadas con polvo de caucho no presentan la drástica subida característica del negro de carbono. Este hecho puede deberse a diferentes factores:

- En primer lugar, la adición de polvo de caucho interfiere en la reacción de vulcanización y provoca un descenso significativo de la densidad de entrecruzamientos, lo que permite a estos compuestos mantener o incrementar el alargamiento a rotura respecto a la matriz sin cargar, pero que reduce sus propiedades a elevadas deformaciones.
- Por otro lado, el polvo de caucho de NFVU posee un tamaño de partícula (por encima de las 100 µm en la mayoría de los casos) mucho mayor que los agregados de negro de carbono (alrededor de 1 µm) y una muy baja área superficial (~0,1 m^2/g frente a ~32 m^2/g del negro de carbono), lo que reduce la formación de interacciones entre la matriz elastomérica y la superficie de las partículas con el fin de permitir la transferencia de esfuerzos. Todo ello hace posible que el efecto reforzante de ambos materiales se rija por mecanismos diferentes, haciendo que la matriz de SBR permita la adición de grandes cantidades de polvo de caucho de NFVU sin comprometer las propiedades mecánicas del material.

Este factor puede ser una ventaja competitiva a nivel económico, ya que se podrían obtener propiedades similares intercambiando importantes cantidades de caucho virgen y cargas reforzantes (como el negro de carbono) por polvo de caucho de NFVU. Teniendo en cuenta el coste de cada uno de estos componentes y su fracción en masa en las formulaciones estudiadas (Tabla A.5), se podría estimar el ahorro económico que supondría el uso de polvo de caucho de NFVU en este tipo de compuestos de caucho.

Formulación (% en masa)	*SBR0*	*SBR60-P550*	*SBR60-P70*	*SBR20-N772*	*SBR60-N772*
SBR 5025-0	92,2	59,4	59,4	77,8	59,4
Polvo de caucho P550	0	35,6	0	0	0
Polvo de caucho P70	0	0	35,6	0	0
Negro de Carbono N772	0	0	0	15,6	35,6
ZnO	2,8	1,8	1,8	2,3	1,8
Ácido esteárico	1,8	1,2	1,2	1,6	1,2
CBS	1,8	1,2	1,2	1,6	1,2
Azufre	1,4	0,9	0,9	1,2	0,9
TOTAL	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**

Tabla A.5. Formulaciones de las mezclas de SBR estudiadas (en % en masa)

A.4. Optimización del sistema de vulcanización

A lo largo de este documento se han aportado diferentes evidencias sobre el importante efecto que ejerce el polvo de caucho procedente del NFVU sobre la reacción de vulcanización y la significativa reducción de la densidad de entrecruzamientos del compuesto de caucho. En este sentido, las partículas de caucho de NFVU poseen restos de compuestos químicos presentes inicialmente en los compuestos de caucho que componen los neumáticos, además de subproductos de la reacción de vulcanización inicial, entre otros[57]. Esto hace que se modifique la reacción de vulcanización de los compuestos donde se emplean debido a diferentes procesos de migración de azufre y acelerantes[47], produciendo un importante descenso en el tiempo de prevulcanización y reduciendo sustancialmente la densidad de entrecruzamientos de la matriz. Este hecho reduce notablemente las propiedades a tracción de los compuestos, pero logra incrementar su alargamiento a rotura, tal y como ha sido constatado a lo largo de este documento. Este inconveniente puede solventarse a través de la variación del sistema de vulcanización[58], existiendo incluso fórmulas empíricas que pueden servir como guía para obtener el nuevo sistema de vulcanización optimizado[53].

El principal objetivo de esta sección es analizar la modificación del sistema de vulcanización de compuestos de SBR reforzados con caucho de NFVU evaluando el efecto en sus propiedades físicas. En concreto, el análisis se centra en el compuesto SBR60-P70, con 60 pcc de polvo de caucho de 70 µm procedente de molienda criogénica de neumáticos de camión, de acuerdo con las recomendaciones descritas en la literatura[53].

En los compuestos de caucho con polvo de caucho de NFVU se produce, por un lado, una migración de azufre desde la matriz elastomérica virgen hacia el polvo de caucho, mientras que por otro lado, los restos del sistema de aceleración original presentes en el polvo de caucho migran hacia la matriz de SBR. Teniendo en cuenta estas premisas, se ha modificado el sistema de vulcanización de la muestra SBR60-P70, estudiada anteriormente, incorporando una mayor cantidad de azufre y reduciendo el contenido de acelerantes[53] tal y como muestra la Tabla A.6.

Formulación (pcc)	*SBR60-P70*	*SBR60-P70mod*
SBR 5025-0	100	100
Polvo de caucho P70	60	60
ZnO	3	3
Ácido esteárico	2	2
CBS	2	0,81
Azufre	1,5	2,84
TOTAL	**168,5**	**168,65**

Tabla A.6. Formulaciones de compuestos de SBR reforzados con polvo de caucho de NFVU de 70 µm (SBR60-P70) preparadas con diferentes concentraciones de azufre y acelerantes

Siguiendo el procedimiento habitual, las muestras se prepararon y se obtuvieron las curvas de vulcanización según la norma UNE-ISO 3417. A partir de las curvas (Figura A.7) se determinan sus principales parámetros (Tabla A.7), observándose que la modificación del sistema de vulcanización apenas modifica el tiempo de pre-vulcanización y vulcanización del compuesto, pero se obtiene un notable incremento del par de fuerzas máximo debido al aumento de la densidad de entrecruzamientos del compuesto.

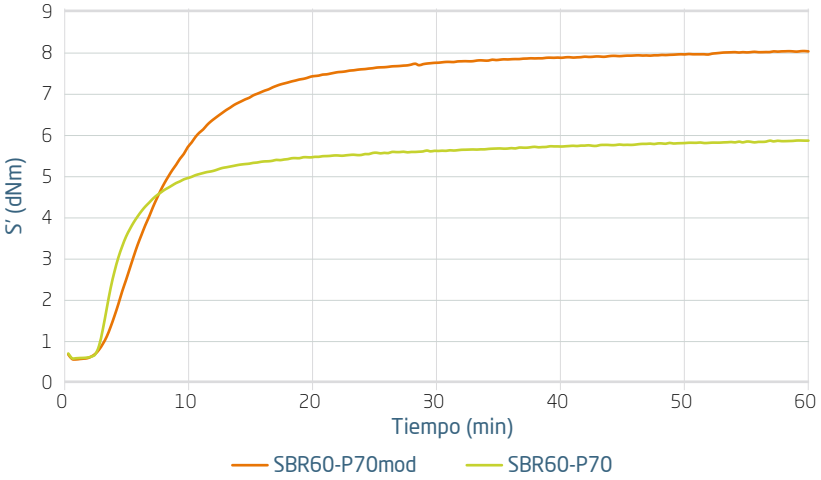


Figura A.7. Efecto de la variación del sistema de vulcanización en las curvas reométricas de las muestras de SBR con polvo de caucho de NFVU de 70 µm (P70)

	SBR60-P70	SBR60-P70mod
T_{max}, dNm	5,838	8
T_{min}, dNm	0,559	0,526
ΔT, dNm	5,279	7,474
t_2, min	2,51	2,52
t_{90}, min	15,74	18,25
t_{97}, min	**39,04**	**33,90**

Tabla A.7. Comparación de los parámetros de vulcanización de las muestras de SBR reforzadas con polvo de caucho de NFVU de 70 µm (P70) preparadas con diferentes concentraciones de azufre y acelerantes

Este mecanismo hace que la variación del par de fuerzas ΔT de la muestra SBR60-P70mod alcance los 7,5 dNm, superando a la muestra de SBR de referencia (SBR0, sin cargas) y quedando próximo (8,5 dNm) a la muestra reforzada con 20 pcc de negro de carbono (SBR20-N772), tal y como muestra la Figura A.8.

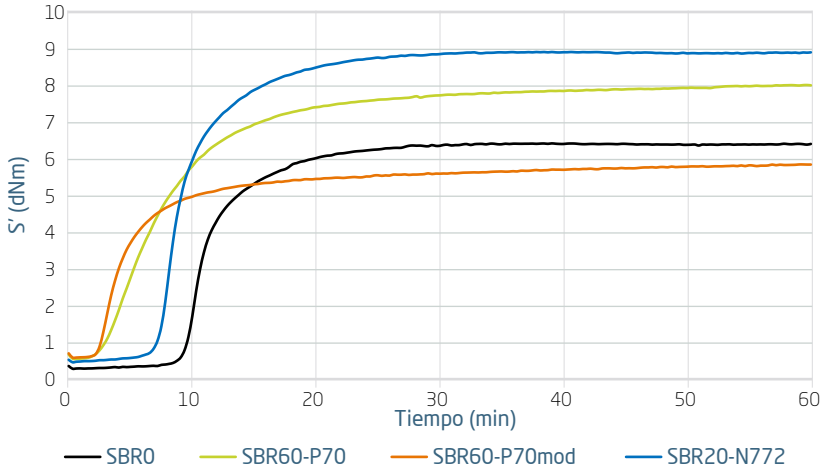


Figura A.8. Comparación de las curvas de vulcanización de las muestras de SBR: referencia (SBR0), con negro de carbono (SBR20-N772) y con polvo de caucho antes (SBR60-P70) y después de modificar el sistema de vulcanización (SBR60-P70mod)

Las propiedades físicas de los compuestos se presentan en la Tabla A.8. La corrección del sistema de vulcanización en la muestra que contiene polvo de caucho (SBR60-P70mod) incrementa ligeramente la dureza, alcanzando los valores obtenidos en el compuesto reforzado con negro de carbono y modifica el comportamiento a tracción de la muestra.

	SBR0	SBR60-P70	SBR60-P70mod	SBR20-N772
Dureza Shore A (15 s)	33,2 ± 0,5	40,9 ± 0,5	43,0 ± 0.3	43,8 ± 0,2
Módulo 50, MPa	0,52 ± 0,01	0,85 ± 0,03	0,84 ± 0.02	0,78 ± 0,02
Módulo 100, MPa	0,75 ± 0,01	1,13 ± 0,02	1,19 ± 0.02	1,18 ± 0,03
Módulo 300, MPa	1,69 ± 0,06	2,57 ± 0,08	3,39 ± 0.08	6,0 ± 0,2
Tensión a rotura, MPa	2,1 ± 0,1	4,6 ± 0,1	5,6 ± 0.1	6,2 ± 0,8
Alargamiento a rotura, %	368 ± 16	522 ± 15	429 ± 16	309 ± 14
Resistencia al desgarro, kN/m	7,0 ± 0,6	15,2 ± 0,3	16 ± 1	12,4 ± 0,9

Tabla A.8. Propiedades físicas de las muestras estudiadas

Como puede observarse en la Figura A.9, el incremento de la densidad de entrecruzamientos en la muestra que contiene polvo de caucho no afecta a los módulos hasta deformaciones próximas al 100% (siendo ligeramente superiores a los de la muestra reforzada con negro de carbono). Sin embargo, provoca un notable incremento de los módulos del compuesto a elevadas deformaciones, así como su esfuerzo a rotura. El ajuste del sistema de vulcanización hace que estos compuestos se aproximen más al comportamiento mostrado por la muestra reforzada con negro de carbono. Así, el esfuerzo a rotura de la muestra que contiene polvo de caucho de NFVU (SBR60-P70mod) solo se ve reducido en un 10% respecto a la muestra que contiene negro de carbono, tal y como muestra la Figura A.10. A pesar de que el compuesto SBR60-P70mod experimenta un descenso de la deformación a rotura respecto de la muestra original (SBR60-P70), este valor sigue siendo muy superior al registrado por la muestra de referencia sin cargas (SBR0) y por la muestra reforzada con negro de carbono (SBR20-N772). Esto indica que sería posible (y recomendable) incrementar todavía más la concentración de azufre del compuesto que contiene polvo de caucho de NFVU con el fin de alcanzar una densidad de entrecruzamiento comparable a la obtenida en la muestra de referencia (SBR0).

Finalmente, es necesario volver a destacar la excelente resistencia al desgarro mostrada por los compuestos de SBR que contienen polvo de caucho de NFVU mejorando en un 30% el comportamiento del compuesto reforzado con negro de carbono cuando el sistema de vulcanización ha sido modificado.

Atendiendo a los resultados mostrados, es posible concluir que la adición de polvo de caucho procedente del NFVU modifica de forma significativa la reacción de vulcanización reduciendo considerablemente la densidad de entrecruzamientos de los compuestos de caucho y por tanto, repercutiendo sobre las propiedades elásticas y mecánicas de estos materiales. Este hecho puede ser fácilmente solventado a través de la modificación del sistema de vulcanización empleado, pudiendo alcanzar propiedades a tracción muy similares a las obtenidas en compuestos de SBR reforzados con una proporción de negro de carbono N772 equivalente.

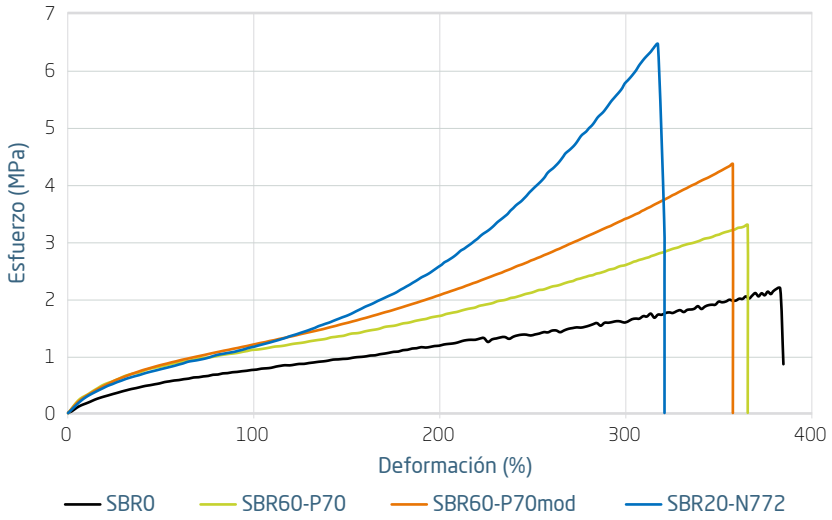


Figura A.9. Curvas tensión-deformación de las muestras de SBR: referencia (SBR0), con negro de carbono (SBR20-N772) y con polvo de caucho antes (SBR60-P70) y después de modificar el sistema de vulcanización (SBR60-P70mod)

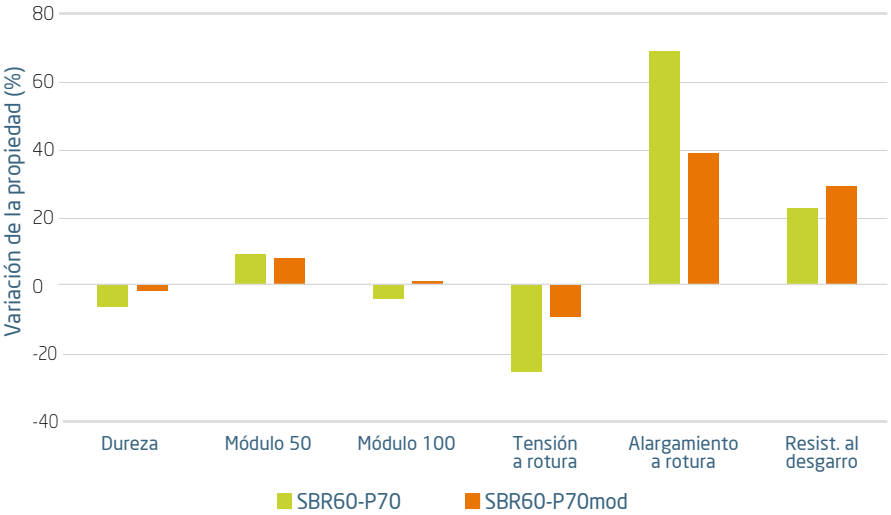


Figura A.10. Variación de las propiedades de las muestras de SBR con polvo de caucho antes (SBR60-P70) y después de modificar el sistema de vulcanización (SBR60-P70mod) tomando como referencia la muestra con negro de carbono (SBR20-N772)

CASO PRÁCTICO B
CAUCHO DE NR

A lo largo de los capítulos anteriores se ha realizado un amplio estudio para evaluar el comportamiento del polvo de caucho de NFVU en compuestos de caucho de estireno-butadieno (SBR). En este capítulo se pretende evaluar el efecto de esta materia prima secundaria procedente del NFVU en una matriz elastomérica diferente como es el caucho natural (NR).

Este caucho de origen natural (procedente del árbol *Hevea Brasiliensis*) es actualmente el caucho de mayor producción y consumo debido a sus excelentes propiedades de elasticidad, dinámicas y de resistencia a la fatiga. Debido a la regularidad en su estructura química (cis-poliisopreno) tiene la capacidad de cristalizar inducido por la deformación, lo que le confiere unas excelentes prestaciones mecánicas y resistencia al desgarro sin necesidad de incorporar cargas.

No obstante, en las formulaciones de caucho natural se emplean cargas por razones técnicas y/o económicas. Por un lado, las cargas reforzantes aumentan sólo ligeramente la ya de por sí elevada resistencia a la tracción, pero por el otro, mejoran sensiblemente su resistencia a la abrasión. Las cargas diluyentes reducen el costo del material a expensas de una reducción paralela de la tenacidad, pero al partir de una resistencia de la matriz muy elevada, se pueden añadir proporciones relativamente altas de estas cargas manteniendo una calidad aceptable para muchos usos. Tanto las cargas reforzantes como las diluyentes, en proporciones moderadas, contribuyen a facilitar la procesabilidad de las mezclas, fundamentalmente en los procesos de extrusión y calandrado. Este caucho no solo se utiliza en la fabricación de neumáticos de gran tamaño, sino también en compuestos para apoyos de puentes y antisísmicos, artículos moldeados, juntas y mangueras, correas de transmisión, etc.

B.1. Materiales y compuestos

En este capítulo se emplea caucho natural SMR CV60 como matriz elastomérica. Se preparó un compuesto de referencia en el que únicamente se ha incorporado el sistema de vulcanización (NR0). Con el fin de poder determinar el efecto de la adición de polvo de caucho de NFVU en esta matriz, se preparó un compuesto con 60 pcc de polvo de caucho de 550 µm (P550) procedente de la molienda ambiental de neumáticos de camión (NR60-P550) y otro compuesto con 20 pcc de negro de carbono N772 (NR20-N772) tal y como se muestra en la Tabla B.1.

Formulación (% en masa)	NR0	NR60-P550	NR20-N772
NR SMR CV60	100	100	100
Polvo de caucho P550	-	60	-
Negro de carbono N772	-	-	20
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2
CBS	2	2	2
Azufre	1,5	1,5	1,5
TOTAL	**108,5**	**168,5**	**128,5**

Tabla B.1. Formulaciones de las muestras de los compuestos de NR estudiados: referencia (NR0), con polvo de caucho de NFVU de 550 µm (NR60-P550) y con negro de carbono (NR20-N772)

B.2. Curvas de vulcanización

Las curvas de vulcanización se obtienen siguiendo el procedimiento mencionado en la sección 2.1.1. A partir de las mismas (Figura B.1) se determinan los parámetros más característicos de este proceso (Tabla B.2).

El caucho natural se caracteriza por una elevada reactividad química, presentando una velocidad de vulcanización relativamente alta con respecto a otros cauchos como por ejemplo el SBR. La adición tanto de polvo de caucho como de negro de carbono varían la reacción de vulcanización, reduciendo de forma significativa el tiempo de inducción y, en consecuencia, el tiempo óptimo de vulcanización de los compuestos de NR. En ambos casos, la variación producida por el polvo de caucho procedente del NFVU es ligeramente mayor a la generada por el negro de carbono. Al contrario de lo que sucedía con el SBR, la elevada reactividad del NR provoca una clara reversión al final del proceso de vulcanización en todas las muestras analizadas. Es decir, una vez alcanzado el tiempo óptimo de vulcanización se observa un descenso significativo en el par de fuerzas derivado de la ruptura de enlaces covalentes en la red elastomérica, lo que trae como consecuencia una disminución en las propiedades mecánicas de los compuestos al sobrepasar el tiempo óptimo de vulcanización.

Por otro lado, la adición de polvo de caucho de NFVU reduce considerablemente la variación del par de fuerzas, relacionándose con la reducción en la densidad de entrecruzamientos de la matriz elastomérica, tal y como se ha discutido en anteriores capítulos. Por su parte, la adición de negro de carbono incrementa la variación del par de fuerzas, debido principalmente al efecto reforzante de estas partículas.

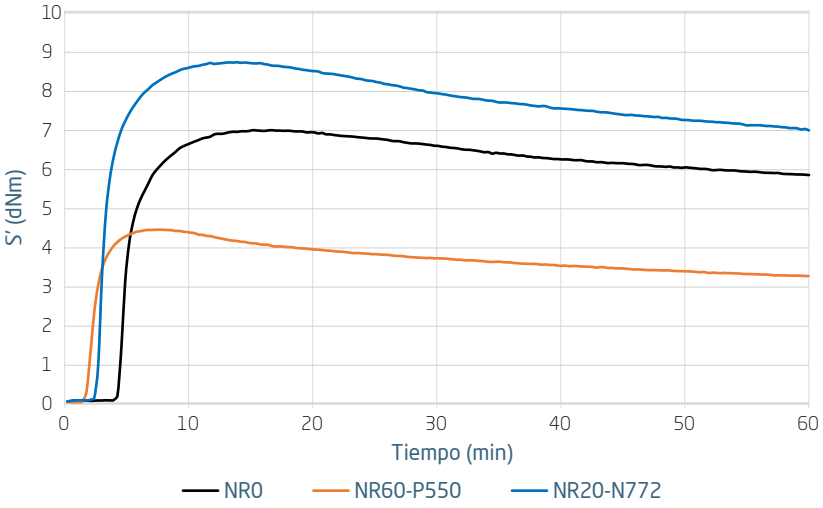


Figura B.1. Curvas de vulcanización de las muestras de los compuestos de NR estudiados: referencia (NR0), con polvo de caucho de 550 µm (NR60-P550) y con negro de carbono (NR20-N772)

	NR0	NR60-P550	NR20-N772
T_{max}, dNm	6,974	4,420	8,719
T_{min}, dNm	0,027	0,005	0,014
ΔT, dNm	6,947	4,415	8,705
t_2, min	4,36	1,72	2,61
t_{90}, min	8,53	4,00	6,30
t_{97}, min	**11,53**	**5,28**	**9,05**

Tabla B.2. Parámetros de vulcanización de las muestras de los compuestos de NR estudiados: referencia (NR0), con polvo de caucho de 550 µm (NR60-P550) y con negro de carbono (NR20-N772)

	NR0	NR60-P550	NR20-N772
Dureza Shore A (15 s)	37,1 ± 0,3	31,7 ± 0,4	42,5 ± 0,1
Módulo 50, MPa	0,49 ± 0,02	0,44 ± 0,01	0,65 ± 0,01
Módulo 100, MPa	0,76 ± 0,02	0,72 ± 0,01	1,06 ± 0,02
Módulo 300, MPa	2,04 ± 0,09	2,89 ± 0,06	5,5 ± 0,2
Tensión a rotura, MPa	9,5 ± 0,8	2,92 ± 0,09	24 ± 2
Alargamiento a rotura, %	532 ± 23	305 ± 15	558± 15
Resistencia al desgarro, kN/m	26 ± 1	15,7 ± 0,9	29 ± 2

Tabla B.3. Propiedades físicas de las muestras de los compuestos de NR estudiados: referencia (NR0), con polvo de caucho de 550 µm (NR60-P550) y con negro de carbono (NR20-N772)

B.3. Propiedades físicas

Las principales propiedades físicas de los materiales de NR se muestran en la Tabla B.3.

Como puede observarse, la muestra que contiene 60 pcc de polvo de caucho de NFVU (NR60-P550) posee una dureza inferior (ver Figura B.2a), aunque el comportamiento a tracción es prácticamente idéntico a la muestra de NR sin reforzar (NR0) hasta deformaciones próximas al 300% (figuras de la B.2b a la B.2d). Sin embargo, sus propiedades finales son bastante deficientes por la ruptura prematura del material (reducción del 50% del alargamiento a rotura respecto a NR0) lo que conlleva una drástica caída del esfuerzo a rotura (Figura B.2e y Figura B.2f). Esto se debe a la capacidad del NR a cristalizar inducido por la deformación, lo que provoca que a deformaciones superiores al 300% se formen pequeños cristales en la estructura del NR que conlleva el característico incremento abrupto del esfuerzo a tracción a través de este mecanismo auto-reforzante. La muestra que contiene polvo de caucho de NFVU (NR60-P550) al no superar el 300% de deformación no ha podido desarrollar este mecanismo de auto-refuerzo de la cristalización inducida del NR, provocando la reducción de las propiedades a rotura. Adicionalmente, se observa un descenso importante de la resistencia al desgarro en la muestra que contiene polvo de caucho (Figura B.2g). Este hecho se debe relacionar igualmente a la pérdida de capacidad del caucho natural a la cristalización inducida por deformación, mecanismo que se produce en la zona de avance de la grieta incrementando notablemente la resistencia al desgarro de este caucho respecto a otros cauchos de uso general como el SBR, estudiado anteriormente.

Figura B.2. Propiedades físicas y su variación relativa respecto a la muestras de referencia (NR0) de los compuestos que contienen polvo de caucho (NR60-P550) y negro de carbono (NR20-N772): (a) Dureza, (b) Módulo 50%, (c) Módulo 100%, (d) Módulo 300%, (e) Tensión a rotura, (f) Alargamiento a rotura y (g) Resistencia al desgarro.

Por tanto, el compuesto que contiene polvo de caucho de NFVU no puede ser comparado con la muestra reforzada con negro de carbono, ya que las partículas de caucho no aportan un efecto semi-reforzante a las propiedades de la matriz de NR (al contrario que en el caso del SBR, tal y como ha sido demostrado en este documento), provocando una ruptura prematura del material sin llegar a desarrollarse el mecanismo de la cristalización inducida por deformación, que es el mecanismo de autoreforzamiento de esta matriz elastomérica y la razón de sus elevadas prestaciones a tracción a altas deformaciones, así como al desgarro. Existen diferentes razones que podrían justificar este comportamiento de la matriz de NR cuando se adiciona polvo de caucho. En primer lugar, hay que tener en cuenta la composición del polvo de caucho de NFVU, donde encontramos no solo cargas, sino también un importante porcentaje de cauchos vulcanizados, entre los que se encuentran fundamentalmente NR y SBR. Como se ha visto en capítulos anteriores, la presencia de NR en este polvo de caucho mejora notablemente la resistencia al desgarro de una matriz como el SBR. Sin embargo, en el caso de los compuestos basados en NR el escenario es completamente diferente, ya que la presencia de SBR en el polvo de caucho, así como otras partículas de carga parecen ser la principal causa en la reducción de la capacidad de este elastómero a su cristalización inducida por deformación, efecto que trae como consecuencia una reducción en la resistencia al desgarro. Otros efectos a tener en cuenta para poder comprender el comportamiento de estos compuestos de NR son:

i) la fracción de polvo de caucho añadida, ya que como se ha puesto de manifiesto al inicio de este capítulo, la adición de cargas y otros ingredientes (vírgenes) suele tener un efecto negativo sobre las propiedades del NR

ii) el tamaño de partícula del polvo de caucho, ya que como se ha discutido en capítulos anteriores la granulometría de estas partículas es un factor que afecta sensiblemente a las propiedades de los compuestos, fundamentalmente en la deformación máxima de estos materiales

iii) el efecto del polvo de caucho sobre el proceso de vulcanización y la densidad de entrecruzamientos de los compuestos de caucho, ya que una reducción en la densidad de entrecruzamientos suele empeorar las propiedades mecánicas de estos compuestos

Todos estos factores pueden y deben ser optimizados para el caso del NR (de igual forma que para el SBR) con el fin de establecer el verdadero potencial del polvo de caucho procedente del NFVU como materia prima secundaria en estos compuestos.

CASO PRÁCTICO C
CAUCHO DE EPDM

De la misma manera que se ha hecho para los compuestos de caucho con matriz SBR y NR, en este capítulo se pretende evaluar el efecto de la adición de polvo de caucho de NFVU en compuestos con matriz de caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM). Este es un caucho sintético con alta resistencia a la intemperie debido a su estructura saturada (con insaturaciones residuales en una cadena lateral debido al co-monómero de dieno), lo que le confiere también una buena resistencia a la oxidación y al ozono. El EPDM es el caucho sintético de mayor crecimiento en cuanto a consumo y producción de los últimos años debido fundamentalmente a sus aplicaciones en juntas, perfiles, manguitos y piezas moldeadas, entre otros productos, para la industria de la automoción.

C.1. Materiales y compuestos

En este capítulo se emplea caucho de EPDM Vistalon 7001 como matriz elastomérica, caracterizado por una viscosidad Mooney media de 60 UM (ML 1+4 a 125°C), alto contenido de etileno (73% w/w) y contenido medio en dieno (5% w/w de etiliden norborneno). Se preparó un compuesto de referencia en el que únicamente se incorporó el sistema de vulcanización a la matriz de EPDM (EPDM0). Con el fin de poder determinar el efecto de la adición de polvo de caucho de NFVU en esta matriz, se preparó un compuesto con 60 pcc de polvo de caucho de 550µm (P550) procedente de molienda ambiental de neumáticos de camión (EPDM60-P550) y otro compuesto con 20 pcc de negro de carbono N772 (EPDM20-N772) tal y como se muestra en la Tabla C.1.

Formulación (pcc)	*EPDM0*	*EPDM60-P550*	*EPDM20-N772*
EPDM Vistalon 7001	100	100	100
Polvo de caucho P550	0	60	0
Negro de carbono N772	0	0	20
ZnO	3	3	3
Ácido esteárico	2	2	2
CBS	2	2	2
Azufre	1,5	1,5	1,5
TOTAL	**108,5**	**168,5**	**128,5**

Tabla C.1. Formulaciones de las muestras de los compuestos de EPDM estudiados: referencia (EPDM0), con polvo de caucho de 550 µm (EPDM60-P550) y con negro de carbono (EPDM20-N772)

C.2. Curvas de vulcanización

Las curvas de vulcanización de las mezclas de EPDM se muestras en la Figura C.1, de donde se obtienen los parámetros cinéticos y el tiempo de vulcanización de los diferentes compuestos a la temperatura programada (Tabla C.2).

La adición de polvo de caucho procedente del NFVU tiene una significativa influencia en la reacción de vulcanización, provocando una importante reducción en el tiempo de prevulcanización y por tanto en el tiempo óptimo de vulcanización de los compuestos de EPDM. Durante el tiempo de prevulcanización se producen diferentes reacciones químicas

entre los acelerantes, activadores y el azufre para generar la especie sulfurante activa que debe reaccionar con el hidrógeno alílico de las cadenas elastoméricas para comenzar a formar los entrecruzamientos. La variación producida por el polvo de caucho es ligeramente mayor a la generada por el negro de carbono. El tiempo de pre-vulcanización para la matriz de EPDM es de 15 minutos, el cual se reduce hasta los 2,5 minutos cuando se incorpora polvo de caucho de NFVU. Además, se observa que el polvo de caucho parece que tiene un mínimo efecto sobre la química tras la vulcanización, ya que una vez alcanzado el valor máximo del par de fuerzas se obtiene un plateau estable con el tiempo (Figura C.1).

Por otro lado, la adición de polvo de caucho reduce considerablemente la variación del par de fuerzas, relacionándose con la reducción en la densidad de entrecruzamientos de la matriz elastomérica, tal y como se ha discutido en anteriores capítulos. Por su parte, la adición de negro de carbono incrementa la variación del par de fuerzas, debido principalmente al efecto reforzante de estas partículas.

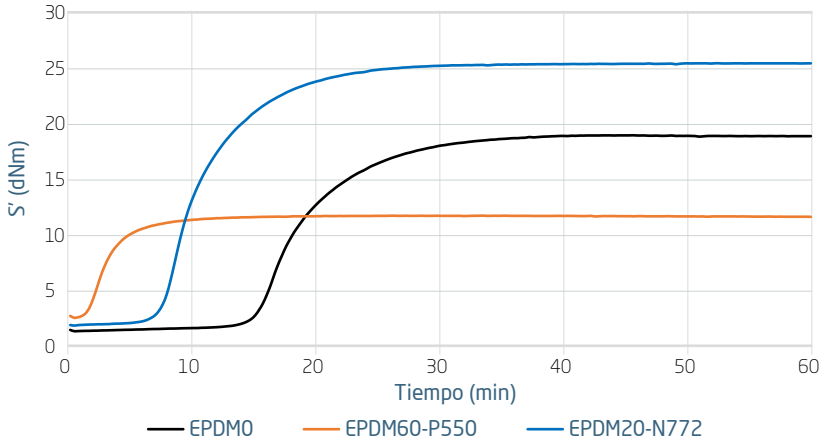


Figura C.1. Curvas de vulcanización de las muestras de los compuestos de EPDM estudiados: referencia (EPDM0), con polvo de caucho de 550 µm (EPDM60-P550) y con negro de carbono (EPDM20-N772)

	EPDM0	EPDM60-P550	EPDM20-N772
T_{max}, dNm	18,87	11,61	25,38
T_{min}, dNm	1,197	2,405	1,694
ΔT, dNm	17,67	9,21	23,69
t_2, min	15,57	3,67	7,81
t_{90}, min	26,98	6,93	18,31
t_{97}, min	**32,97**	**11,97**	**24,09**

Tabla C.2. Parámetros de vulcanización de las muestras de los compuestos de EPDM estudiados: referencia (EPDM0), con polvo de caucho de 550 µm (EPDM60-P550) y con negro de carbono (EPDM20-N772)

C.3. Propiedades físicas

La Tabla C.3 muestra las principales propiedades físicas medidas para cada una de las muestras de EPDM ensayadas.

	EPDM0	EPDM60-P550	EPDM20-N772
Dureza Shore A (15 s)	59,2 ± 0,3	68,0 ± 0,4	65,2 ± 0,1
Módulo 50, MPa	1,12 ± 0,04	1,75 ± 0,02	1,51 ± 0,03
Módulo 100, MPa	1,36 ± 0,03	2,27 ± 0,03	2,0 ± 0,1
Módulo 300, MPa	2,65 ±0,03	-	-
Tensión a rotura, MPa	3,1 ± 0,4	3,37 ± 0,05	6 ± 2
Alargamiento a rotura, %	330 ± 27	263 ± 3	254 ± 40
Resistencia al desgarro, kN/m	12,1 ± 0,4	29,38 ± 3	19,0 ± 0,4

Tabla C.3. Propiedades físicas de las muestras de los compuestos de EPDM estudiados: referencia (EPDM0), con polvo de caucho de 550 µm (EPDM60-P550) y con negro de carbono (EPDM20-N772)

La adición de 60 pcc de polvo de caucho de NFVU a la matriz de EPDM seleccionada provoca un claro incremento de la dureza y de los módulos del compuesto, superando incluso las prestaciones conseguidas por la adición de una fracción equivalente de negro de carbono N772, tal y como se observa en las figuras C.2a, C.2b y C2c. Este mayor poder reforzante del polvo de caucho se ve limitado en las propiedades a elevadas deformaciones debido a la reducción de la densidad de entrecruzamientos del compuesto, lo que provoca un pequeño incremento de la tensión a rotura respecto de la matriz de EPDM, aunque inferior a las propiedades mostradas por el compuesto reforzado con negro de carbono (Figura C.2d). Por otro lado, el alargamiento a rotura es similar al compuesto reforzado con negro de carbono (Figura C.2e).

Sin embargo, la mayor mejora provocada por la adición de esta materia prima reciclada procedente del NFVU en la matriz de EPDM se registra en la resistencia al desgarro, mejorando casi un 150% la propiedad del caucho de referencia (EPDM0) (Figura C.2f). Esta mejora tan significativa no puede ser atribuida solo a la presencia de cargas en el polvo de caucho, ya que como se aprecia en la Figura C.2f se obtienen mejoras de más de un 50% sobre los valores obtenidos en el compuesto reforzado con una fracción equivalente de negro de carbono. Por tanto, estos resultados demuestran que la fracción de caucho natural presente en la composición del polvo del NFVU es un factor decisivo para mejorar la resistencia al desgarro de matrices elastoméricas como el EPDM o el SBR. A pesar de no haber sido objeto de este documento, es de esperar que esta mejora sea extensible a la mayoría de los cauchos, excepto aquellos que presenten propiedades similares a las del caucho natural como el caucho de policloropreno (CR), que basan su superior comportamiento al desgarro en su capacidad de cristalizar en la punta de avance de la grieta.

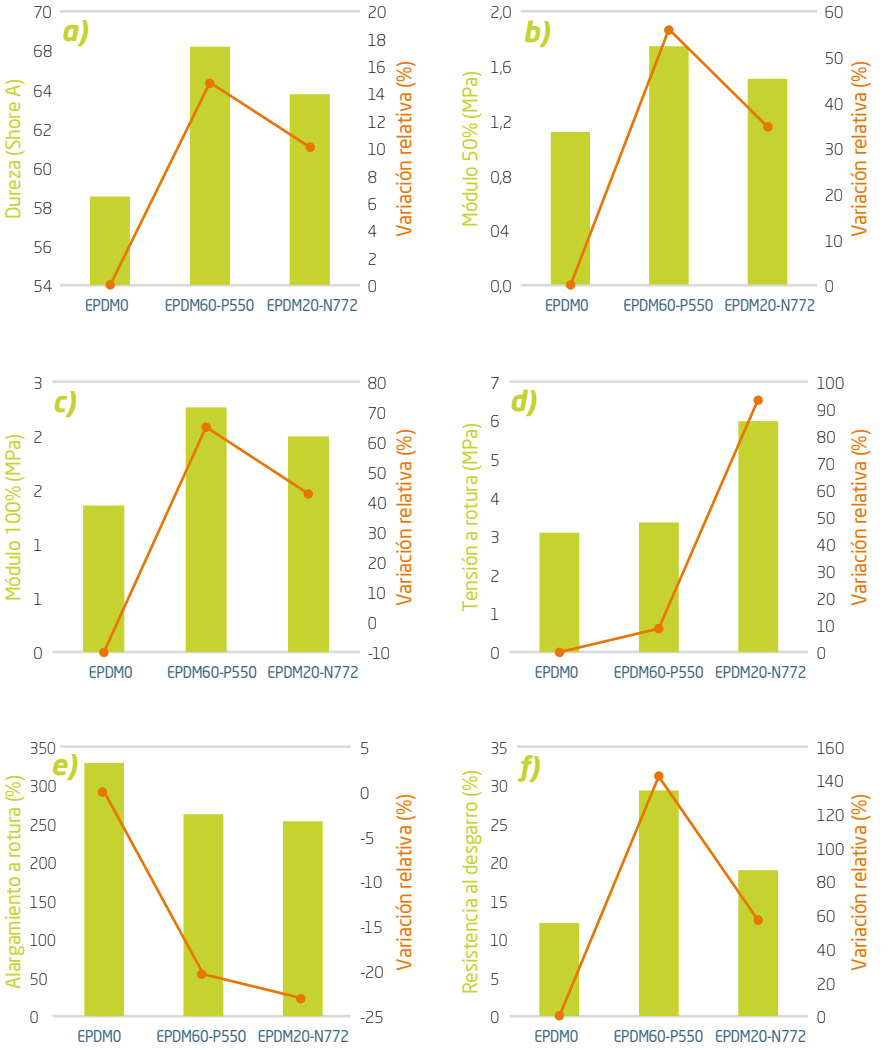


Figura C.2. Propiedades físicas y su variación relativa respecto a la muestras de referencia (EPDM0) de los compuestos que contienen polvo de caucho (EPDM60-P550) y negro de carbono (EPDM20-N772): (a) Dureza, (b) Módulo 50%, (c) Módulo 100%, (d) Tensión a rotura, (e) Alargamiento a rotura y (f) Resistencia al desgarro.

Por tanto, atendiendo a los resultados mostrados en este capítulo es posible concluir que el polvo de caucho de NFVU presenta un comportamiento semi-reforzante (ligeramente superior al mostrado por el negro de carbono N772) y una mayor resistencia al desgarro cuando se añade a la matriz de EPDM. Sin embargo, si aplicamos las conclusiones obtenidas en capítulos anteriores, es posible mejorar este comportamiento si se optimiza:

i) la fracción de polvo de caucho añadida, ya que una de las principales características del caucho de EPDM es su capacidad para admitir grandes cantidades de cargas y aceites en sus formulaciones. Por consiguiente, es muy probable que el óptimo de propiedades pueda alcanzarse con una fracción de polvo de caucho superior a las 60 pcc evaluadas en este documento:

ii) la granulometría del polvo de caucho, ya que se ha demostrado que la reducción en el tamaño de partícula mejora notablemente las propiedades de los compuestos de caucho;

iii) el sistema de vulcanización, puesto que la adición de polvo de caucho de NFVU reduce considerablemente la densidad de entrecruzamientos de los compuestos de caucho donde se emplea. Por tanto, la optimización del sistema de vulcanización para mantener la densidad de entrecruzamientos en los cauchos de EPDM permitirá mejorar las propiedades de estos compuestos a elevadas deformaciones tal y como ha sido demostrado con anterioridad para el caso del SBR.

ANÁLISIS DE LOS CASOS PRÁCTICOS

A continuación, se describen los resultados generales obtenidos del análisis de los tres casos prácticos.

Con respecto al efecto sobre la **reacción de vulcanización**, la adición de polvo de caucho procedente del NFVU tiene una significativa influencia provocando una importante reducción en el tiempo de prevulcanización y por tanto en el tiempo óptimo de vulcanización de los compuestos de EPDM.

Normalmente, este tiempo depende del sistema de vulcanización empleado y de la matriz elastomérica. Un claro ejemplo de esta premisa puede observarse a lo largo de este documento, donde utilizando el mismo sistema de vulcanización se obtienen diferentes tiempos de prevulcanización para las tres matrices estudiadas (SBR, NR, EPDM). El caucho natural es la matriz que presenta menor tiempo de prevulcanización (aproximadamente 4 minutos), ya que es la más reactiva de todas (inducida también por la presencia de los fosfolípidos y proteínas en su composición), a continuación, el SBR (10 minutos) y para finalizar el EPDM (15 minutos) que es el que presenta un menor número de dobles enlaces y por tanto, una menor reactividad. La adición de otros componentes como, por ejemplo, negro de carbono, varía este tiempo de prevulcanización en función de su tipo (área superficial, estructura y química superficial) y su proporción en el compuesto, siendo su efecto diferente dependiendo del tipo de matriz elastomérica. Sin embargo, en el caso de los compuestos que contienen polvo de caucho de NFVU, todos ellos presentan un tiempo de

prevulcanización fijo y próximo a 2,5 minutos, independientemente del tipo de matriz elastomérica empleada (SBR, NR o EPDM), el tipo de polvo del NFVU empleado (diferente origen, granulometría y tipo de molienda) o su proporción en el compuesto. Es decir, el tiempo requerido para la formación de la especie sulfurante activa y su posterior transferencia y reacción con la matriz elastomérica está completamente **dominada por la presencia de caucho de NFVU** en el compuesto, para los casos estudiados en el documento.

A pesar de que esta reacción se acelera debido a la incorporación de polvo de caucho, la reacción de entrecruzamiento es menos eficiente tal y como puede observarse en el par de fuerzas máximo alcanzado, debido principalmente a la reducción de la densidad de entrecruzamientos. A tenor de los resultados, la presencia de polvo de caucho de NFVU (i) domina la química de los acelerantes, (ii) posee una significativa influencia en la eficiencia de la química de los entrecruzamientos (vulcanización) y (iii) parece que tiene un mínimo efecto sobre la química tras la vulcanización, ya que una vez alcanzado el valor máximo del par de fuerzas se consigue alcanzar un plateau estable con el tiempo en el caso del EPDM (Figura C.1), un plateau marchante en el caso del SBR (Figura A.2) y una clara reversión en el caso del NR (Figura B.1).

Con respecto a las **propiedades físicas**, atendiendo a los resultados mostrados en este capítulo es posible concluir que **el polvo de caucho de NFVU presenta un comportamiento semi-reforzante**, que varía ligeramente dependiendo de la matriz elastomérica que se utilice. A continuación, se evalúan las propiedades físicas de los compuestos con polvo de caucho en comparación con (i) la matriz de referencia sin cargas y (ii) un compuesto con una cantidad de negro de carbono N772 equivalente.

Propiedad física	*SBR*	*NR*	*EPDM*
Dureza Shore A (15 s)	↑	↓	↑
Módulo 50, MPa	↑	=	↑
Módulo 100, MPa	↑	=	↑
Tensión a rotura, MPa	↑	↓	=
Alargamiento a rotura, %	↑	↓	↓
Resistencia al desgarro, kN/m	↑	↓	↑

Tabla D.1. Evaluación de las propiedades físicas de compuestos con 60 pcc de caucho reciclado P550 (550 µm) con respecto a la matriz de referencia sin cargas (con el mismo de sistema de vulcanización incorporado)

Propiedad física	SBR	NR	EPDM
Dureza Shore A (15 s)	=	↓	=
Módulo 50, MPa	=	↓	↑
Módulo 100, MPa	=	↓	↑
Tensión a rotura, MPa	↓	↓	↓
Alargamiento a rotura, %	↑	↓	=
Resistencia al desgarro, kN/m	↑	↓	↑

Tabla D.2. Evaluación de las propiedades físicas de compuestos con 60 pcc de caucho reciclado P550 (550 µm) con respecto a un compuesto equivalente reforzado con 20 pcc de negro de carbono N772 (con el mismo de sistema de vulcanización incorporado)

Conclusiones

6

Este documento se presenta como una **herramienta de trabajo destinada a especialistas de la tecnología del caucho** donde se han recogido todos los aspectos a tener en cuenta en el uso de caucho reciclado procedente de neumáticos en compuestos de caucho para diversas aplicaciones.

En primer lugar, es necesario destacar que la **caracterización y el control de calidad** del caucho reciclado procedente del NFVU es muy importante para garantizar el empleo adecuado de este material en el diseño de compuestos de caucho. Así, el conocimiento de la composición, morfología o estructura de red de entrecruzamientos de las partículas de caucho reciclado permiten establecer una relación más directa con las prestaciones y propiedades de los productos finales donde se empleen.

Es importante tener en cuenta que el polvo/granulado de caucho de NFVU es una nueva materia prima secundaria para el diseño y fabricación de compuestos de caucho que puede tener un importante impacto económico y técnico además de contribuir a la economía circular y la sostenibilidad de este sector. Se trata de un ingrediente totalmente diferente a cualquier otro empleado hasta ahora en la industria del caucho, por tanto, no debe emplearse como sustituto ni de la matriz elastomérica ni de cargas en las mezclas de caucho. En este sentido, las propiedades de las partículas de caucho (decenas de micras y decenas de cm^2/g) distan mucho de poder ser comparadas con cargas tradicionalmente empleadas en la tecnología del caucho, como negros de carbono (cientos de nanómetros y cientos de m^2/g).

Así, tal y como se ha demostrado a lo largo del documento, el caucho de NFVU se presenta como un **nuevo ingrediente en la industria del caucho** que puede ser empleado de diferentes formas:

- ***SINTERIZADO:*** **ingrediente único o principal**, en el caso de que se mezcle con algún sistema de vulcanización, para la fabricación de piezas o productos sinterizados, de una manera directa y fácilmente industrializable, en aplicaciones donde las prestaciones mecánicas no sean demasiado exigentes.

- ***ADITIVO:*** como aditivo en compuestos de caucho, se comporta en algunos aspectos de una forma parecida a una **carga semi-reforzante** que mejora determinadas propiedades donde es importante tener en cuenta los siguientes factores:

  - **Contenido de caucho reciclado:** por lo general, los compuestos de caucho son capaces de admitir grandes cantidades de polvo de caucho procedente del NFVU (en algunos casos hasta 80 pcc) a través de los procesos de mezclado y transformación convencionales en la industria del caucho. Esta elevada fracción de caucho reciclado no solo genera un importante ahorro económico (por el ahorro de materias primas), sino que, en determinados casos, también provoca un incremento moderado de la dureza y módulos a tracción sin reducir el alargamiento a rotura. Es de destacar la mejora considerable de la resistencia al desgarro cuando se emplea en compuestos de caucho de SBR y EPDM, debido a la presencia de cargas (negros de carbono y sílices) y caucho natural en su composición.

  - **Tamaño de las partículas de caucho reciclado:** las mejores propiedades finales se obtienen con caucho reciclado de menor tamaño de partícula y mayor superficie específica, encontrando también ligeras diferencias derivadas de su morfología. Los resultados obtenidos en compuestos de SBR parecen indicar que la disminución del tamaño de partícula incrementa el efecto semi-reforzante del caucho de NFVU, ya que se incrementa ligeramente, aunque de manera sistemática, la dureza y los módulos al 50% y 100% de deformación. De igual forma, se observa una mejora moderada de la resistencia al desgarro y de los módulos al 300% de deformación. Además, es importante establecer que la reducción del tamaño de partícula sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de SBR provoca un incremento significativo de la tensión a rotura, ya que, a diferencia de cargas reforzantes como el negro de carbono o la sílice, el caucho de NFVU no reduce la deformación a rotura, sino todo lo contrario, es capaz de incrementarla. Por tanto, atendiendo a estos resultados es posible establecer que la granulometría del caucho de NFVU tiene un importante impacto sobre las propiedades a elevadas deformaciones de los compuestos de caucho basados en SBR.

  - **Efecto en la reacción de vulcanización:** las partículas de caucho de NFVU poseen gran cantidad de ingredientes en su interior procedentes de los compuestosinicialmente presentes en las diferentes partes que componen los neumáticos, además de los subproductos de la reacción de vulcanización inicial entre otros. Esto implica que se modifique la reacción de vulcanización de los compuestos donde se incorporan debido a diferentes procesos de migración, reduciendo sustancialmente la densidad de entrecruzamientos de la matriz. Este mecanismo reduce las propiedades a tracción de los compuestos, pero se puede corregir reformulando el sistema de vulcanización. De la misma manera se puede compensar y optimizar el efecto sobre el sistema de reforzamiento (dilución de la fracción de cargas) y sistema de protección (antioxidante y antiozonante) que mejora la durabilidad de los compuestos de caucho.

Por otro lado, en vista de los resultados obtenidos para los compuestos de SBR y EPDM, es posible afirmar que **la adición de polvo de caucho de NFVU no ejerce un efecto significativo sobre su envejecimiento**. Sin embargo, cuando se diseñe cada compuesto en particular, será necesario optimizar el sistema de protección, ya que hay que tener en cuenta que se está introduciendo una importante fracción de caucho sensible a la oxidación y que por lo tanto se va a producir un efecto diluyente que es necesario compensar.

Además, gracias al análisis presentado se ha podido demostrar que el **caucho procedente del reciclado del NFVU**, a pesar de ser una materia prima secundaria heterogénea y compleja en su composición, es capaz de **generar productos de caucho reproducibles y con poca variabilidad en sus propiedades**.

Por todo ello, de manera general, podemos concluir que:

- El polvo de caucho de NFVU debido a su naturaleza y composición produce variaciones en el proceso de vulcanización, reforzamiento y envejecimiento (no muy significativo) de los cauchos, reduciendo la densidad de entrecruzamientos y produciendo un efecto diluyente tanto en las cargas reforzantes como en los agentes de protección.

- Es necesario reformular por completo la mezcla de caucho teniendo en cuenta estos factores para poder alcanzar las propiedades y prestaciones requeridas con un máximo contenido en caucho de NFVU.

APLICACIÓN DEL CAUCHO RECICLADO DE NFVU EN COMPUESTOS DE CAUCHO

POLVO DE CAUCHO DE NFVU SINTERIZADO

- Directo, fácilmente industrializable.
- Uso limitado (p.ej. aplicaciones a compresión).

POLVO DE CAUCHO DE NFVU COMO ADITIVO

- No es un sustituto de caucho virgen ni de cargas reforzantes.
- Nuevo ingrediente en la industria del caucho.
- Se puede utilizar en grandes dosis: importante ahorro económico.
- Efecto similar (no igual) a una carga semi-reforzante.
- Necesidad de ajustar la formulación y dosis para cada aplicación.
- Procesado a través de métodos convencionales de la industria del caucho.
- Posible uso en compuestos de caucho para aplicaciones técnicas.

Referencias bibliográficas

7

[1] Bhowmick, A.K., Hall, M.M., Benarey, H.A. (1994) Rubber Products Manufacturing Technology, M. Dekker, Inc., New York.

[2] Lechtenboehmer, A. Moneypenny, H. G., Mersch, F. (1990) A Review of Polymer Interfaces in Tyre Technology. *British Polymer Journal* 22 (4), 265-301.

[3] Lindemuth, B. E. (2006) Chapter 1: An Overview of Tire Technology in "Pneumatic Tire". Ed. A. N. Gent, J. D. Walter. U.S. Department of Transportation, National Highway Traffic Safety Administration.

[4] Pérez Aparicio, R., Saiz Rodríguez, L. (2018) Reciclado de neumáticos: transformación de un residuo en un recurso. *Revista de Plásticos Modernos* 115 (730), 11-18.

[5] Saiz-Rodríguez, L., Bermejo-Muñoz, J.M., Rodríguez-Díaz, A., Fernández-Torres, A., Rubinos-Pérez, A. (2014) Comparative analysis of ^{14}C and TGA techniques for the quantification of the biomass content of end-of-life tires. *Rubber Chemistry and Technology* 87 (4), 664-678.

[6] Re Depaolini, A., Bianchi, G., Fornai, D., Cardelli, A., Badalassi, M., Cardelli, C., Davoli, E. (2017) Physical and chemical characterization of representative samples of recycled rubber from end-of-life tires. *Chemosphere* 184, 1320-1326.

[7] Montagna, L.S., Santana, R.M.C. (2012) Influence of rubber particle size on properties of recycled thermoplastics containing rubber tyre waste. *Plastics, Rubber and Composites* 41 (6), 256-262.

[8] Sienkiewicz, M., Janik, H., Borzędowska-Labuda, K., Kucińska-Lipka, J. (2017) Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. *J. Clean. Prod.* 147, 560–571.

[9] Karger-Kocsis, J., Meszaros, L., Barany, T. (2013) Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *J. Mater. Sci.* 48, 1–38.

[10] Zanetti, M.C., Fiore, S., Ruffino, B., Santagata, E., Dalmazzo, D., Lanotte, M. (2015) Characterization of crumb rubber from end-of-life tyres for paving applications. *Waste Management* 45, 161–170.

[11] Burford, R. P., Pittolo, M. (1982) Characterization and Performance of Powdered Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 55, 1233-1249.

[12] Shen, J., Amirkhanian, S.N., Xiao, F., Tang, B. (2009) Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders. *Construction and Building Materials* 23(1):304-310.

[13] Ayyer, R., Rosenmayer, T. Schreiber, W., Colton, J. (2013) Effects of Micronized Rubber Powders on Structure and Properties of Polypropylene Composites. *Waste and Biomass Valorization* 4, 65–71.

[14] Clayfied, T., Megart, S., Schüwer, N. (2019) Tackling the Challenge of End of Life Tyres. *Future Tire Conference.*

[15] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (2), 309–319.

[16] Saiwari, S., Dierkes, W.K., Noordermeer. J.W.M. (2014) Comparative Investigation of the De-vulcanization Parameters of Tire Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology* 87 (1), 31-42.

[17] van Hoek J.W., Heideman, G., Noordermeer, J.W.M., Dierkes, W.K., Blume, A. (2019) Implications of the Use of Silica as Active Filler in Passenger Car Tire Compounds on Their Recycling Options. *Materials* 12 (5), 725.

[18] Williams, P.T., Besler, S. (1995) Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel* 74 (9), 1277-1283.

[19] Fernandez-Berridi, M.J., Gonzalez, N., Mugica, A., Bernicot, C. (2006) Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta* 444 (1), 65-70.

[20] Lee, Y.S., Lee, W., Cho, S., Kim, I., Ha, C. (2007) Quantitative analysis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (1), 85-94.

[21] Treloar, L.R.C. (1975) The Physics of Rubber Elasticity, 3rd ed.; Clarendon Press: Oxford, U.K.

[22] Mark, J. E., Erman, B., Eirich, F. R. (1994) Science and Technology of Rubber, 2nd Ed., Academic Press: San Diego, CA.

[23] Chapman, A.V., Porter, M. (1988) Natural Rubber Science and Technology; Oxford Science Publications: New York.

[24] Edwards, S. F., Vilgis, T. A. (1988) The tube model theory of rubber elasticity. *Rep. Prog. Phys* 51 (2), 243–297.

[25] Rubinstein, M., Panyukov, S. (2002) Elasticity of Polymer Networks. *Macromolecules* 35 (17), 6670– 6686.

[26] Karekar, A., Oßwald, K., Reincke, K., Langer, B., Saalwächter, K. (2020) NMR Studies on the Phase-Resolved Evolution of Cross-Link Densities in Thermo-Oxidatively Aged Elastomer Blends. *Macromolecules* 53 (24), 11166-11177.

[27] Valentín, J.L., Pérez-Aparicio, R., Fernandez-Torres, A., Posadas, P., Herrero, R., Salamanca, F.M., Navarro, R., Saiz-Rodríguez, L. (2020) Advanced characterization of recycled rubber from end-of-life tyres. *Rubber Chemistry and Technology* 93, 683-703.

[28] Saalwächter, K. (2007) Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 51 (1), 1–35.

[29] Saalwächter, K. (2012) Microstructure and molecular dynamics of elastomers as studied by advanced low-resolution nuclear magnetic resonance methods. *Rubber Chemistry and Technology* 85, 350-386.

[30] Valentín, J. L., Posadas, P., Fernández-Torres, A., Malmierca, M. A., González, L., Chassé, W., Saalwächter, K. (2010) Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems. *Macromolecules* 2010, 43, 9, 4210-4222.

[31] Basterra-Beroiz, B., Rommel, R., Kayser, F., Westermann, S., Valentín, J.L., Heinrich, G. (2017) New insights into rubber network structure by a combination of experimental techniques. *Rubber Chemistry and Technology* 90, 347-366.

[32] Basterra-Beroiz, B., Rommel, R., Kayser, F., Valentín, J.L., Westermann, S., Heinrich, G. (2018) Revisiting Segmental Order: A Simplified Approach for Sulfur-Cured Rubbers Considering Junction Fluctuations and Entanglements. *Macromolecules* 51, 2076-2088.

[33] Kraus, G. (1963) Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* 7, 861-871.

[34] Valentin, J.L., Mora-Barrantes, I., Carretero-González, J., López-Manchado, M.A., Sotta, P., Long, D. R., Saalwächter, K. (2010) Novel Experimental Approach to Evaluate Filler–Elastomer Interactions. *Macromolecules* 43, 334-346.

[35] Valentin, J.L., Carretero-González, J., Mora-Barrantes, I., Chassé, W., Saalwächter, K. (2008) Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. *Macromolecules* 41, 4717-4729.

[36] Basterra-Beroiz, B., Rommel, R., Kayser, F., Westermann, S., Valentín, J.L., Heinrich, G. (2018) Swelling of Polymer Networks with Topological Constraints: Application of the Helmis-Heinrich-Straube model. *Express Polymer Letters* 12, 731-739.

[37] McKenna, G.B., Horkay, F. (1994) Effect of Crosslinks on the Thermodynamics of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels. *Polymer* 35, 5737–5742.

[38] Horta, A., Pastoriza, M.A. (2005) The Interaction Parameter of Crosslinked Networks and Star Polymers. *European Polymer Journal* 41, 2793–2802.

[39] Vilgis, T.A., Heinrich, G. (1992) The Essential Role of Network Topology in Rubber Elasticity. Die Angewandte *Makromolekulare Chemie* 202/203, 243-259.

[40] Zhong, M., Wang, R., Kawamoto, K., Olsen, B.D., Johnson, J.A. (2016) Quantifying the Impact of Molecular Defects on Polymer Network Elasticity. *Science* 353, 1264-1268.

[41] Sienkiewicz, M., Janik, H., Borzędowska-Labuda, K., Kucińska-Lipka, J. (2017) Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. *Journal of Cleaner Production* 147, 560–571.

[42] Crespo, J.E., Parres, F., Nadal, A. (2009) Mechanical behavior analysis of sintered products of Natural Rubber Crumb Rubber (NRCR) using adhesives. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 40, 211–217.

[43] García, D., López, J., Balart, R., Ruseckaite, R.A., Stefani, P.M. (2007) Composites based on sintering rice husk-waste tire rubber mixtures. *Materials and Design* 28, 2234–2238.

[44] Dufton, P.W. (2001) End-of-life Tyres: Exploiting Their Value.

[45] Morin, J.E., Williams. D.E., Farris, R.J. (2002) A Novel Method To Recycle Scrap Tires : High-Pressure High-Temperature Sintering. *Rubber Chemistry and Technology* 75, 955–968.

[46] Asaro, L., Gratton, M., Seghar, S., Aït Hocine, N. (2018) Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation & Recycling* 133, 250–262.

[47] Gibala, D., Hamed, G.R. (1994) Cure and Mechanical Behavior of Rubber Compounds Containing Ground Vulcanizates. Part I—Cure Behavior. *Rubber Chemistry and Technology* 67, 636-648.

[48] Gibala, D., Laohapisitpanich, K., Thomas, D., Hamed, G.R. (1996) Cure and Mechanical Behavior of Rubber Compounds Containing Ground Vulcanizates. Part II—Mooney Viscosity. *Rubber Chemistry and Technology* 69, 115-119.

[49] Gibala, D., Thomas, D., Hamed, G.R. (1999) Cure and Mechanical Behavior of Rubber Compounds Containing Ground Vulcanizates: Part III. Tensile and Tear Strength. *Rubber Chemistry and Technology* 72, 357-360.

[50] Swor, R.A., Jensen, L.W., Budzol, M. (1980) Ultrafine Recycled Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 53, 1215-1225.

[51] Burgoyne, M.D., Leaker, G.R., Krekic, Z. (1976) The Effect of Reusing Ground Flash and Scrap Rubber in Parent Compound. *Rubber Chemistry and Technology* 49, 375-378.

[52] Phadke, A.A., Chakraborty, S.K., De, S.K. (1984) Cryoground Rubber-Natural Rubber Blends. *Rubber Chemistry and Technology* 57, 19-33.

[53] Ayyer, R., Rosenmayer, T., Papp. F. (2012) Evaluation of micronized rubber powders with cost/performance benefits. *Rubber World* 245, 25-29.

[54] Bernal-Ortega, P., Bernal, M.M., González-Jiménez, A., Posadas, P., Navarro, R., Valentín, J.L. (2020) New insight into structure-property relationships of natural rubber and styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with MWCNT. *Polymer* 201, 122604.

[55] Bernal-Ortega, P., Bernal, M.M., González-Jiménez, A., Posadas, P., Navarro, R., Valentín, J.L. (2020) Erratum to "New insight into structure-property relationships of natural rubber and styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with MWCNT" [Polymer 201 (2020) 122604]. *Polymer* 203, 122720.

[56] Bernal-Ortega, P., Bernal, M.M., Blume, A., González-Jiménez, A., Posadas, P., Navarro, R., Valentín, J.L. (2021) Sulfur-Modified Carbon Nanotubes for the Development of Advanced Elastomeric Materials. *Polymers* 13, 821.

[57] Mangili, I., Collina, E., Anzano, M., Pitea, D., Lasagni, M. (2014) Characterization and supercritical CO2 devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material. *Polymer Degradation and Stability* 102, 15-24.

[58] Kim, S.W., Park, H.Y., Lim, J.C., Jeon, I.R., Seo. K.H. (2007) Cure characteristics and physical properties of ground-rubber-filled natural rubber vulcanizates: Effects of the curing systems of the ground rubber and rubber matrix. *Journal of Applied Polymer Science* 105, 2396-2406.

MACTEC
Measuring & Test Equipment
Equipment ID# 85024601
Calibration Date: 4-25-13
Calibrated By: BN
Calibration Due: 4-2014
RION VISCOTESTER VT-04F

Normas de referencia

8

- ASTM D5603-19a "Standard Classification for Rubber Compounding Materials—Recycled Vulcanizate Rubber"
- ASTM D6814-02 "Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Cross-link Density"
- CEN/TS 16916 "Materiales obtenidos a partir de neumáticos al final de su vida útil. Determinación de los requerimientos específicos para el muestreo y la determinación del contenido de humedad mediante el método del secado en horno"
- ISO 4650:2012 "Rubber – Identification – Infrared spectrometric methods"
- ISO 9924-1 "Rubber and rubber products — Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry — Part 1: Butadiene, ethylene-propylene copolymer and terpolymer, isobutene-isoprene, isoprene and styrene-butadiene rubbers"
- PNE-ISO 1408 "Caucho. Determinación del contenido en negro de carbono. Métodos de degradación química y pirolítica"
- PNE-EN ISO 21644:2021 "Combustibles sólidos recuperados. Métodos para la determinación del contenido en biomasa. (ISO 21644:2021, Versión corregida 2021-03)"
- UNE 53936:2015 EX "Materiales de neumáticos fuera de uso. Granulado de caucho. Determinación del contenido de fibra textil mediante el índice visual"
- UNE-CEN/TS 17188 "Materiales obtenidos a partir de neumáticos fuera de uso (NFU). Método de muestreo para granulados y polvos almacenados en big-bags"
- UNE-CEN/TS 17189:2018 "Materiales obtenidos a partir de neumáticos al final de su vida útil (NFVU). Determinación de la densidad real de los granulados. Método basado en la picnometría del agua (Ratificada por la Asociación Española de Normalización en mayo de 2020.)"

- UNE-CEN/TS 17307:2020 EX "Materiales obtenidos a partir de neumáticos al final de su vida útil (NFVU). Granulado y polvo. Identificación de elastómeros: Detección por cromatografía de gases y espectrometría de masas de productos de pirólisis en solución"
- UNE-CEN/TS 17510 "Materials obtained from end-of-life tyres - Determination of the specific surface area of powders - Method based on krypton adsorption"
- UNE-EN 14243-1 "Materiales producidos a partir de neumáticos al final de su vida útil. Parte 1: Definiciones generales relativas a los métodos para la determinación de sus dimensiones e impurezas"
- UNE-EN 14243-2 "Materiales producidos a partir de neumáticos al final de su vida útil. Parte 2: Granulado y polvo. Métodos para la determinación de sus dimensiones e impurezas, incluyendo contenido de acero libre y textil libre"
- UNE-EN 15413 "Combustibles sólidos recuperados. Métodos para la preparación de las muestras de ensayo a partir de muestras de laboratorio"
- UNE-EN 15415-1:2012 "Solid recovered fuels. Determination of particle size distribution. Screen method for small dimension particles"
- UNE-ISO 34-1:2011 "Elastómeros. Caucho, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 1: Probetas tipo pantalón, angular y de media luna"
- UNE-ISO 34-2:2011 "Elastómeros. Caucho, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 2: Probetas pequeñas tipo Delft"
- UNE-ISO 37:2013 "Elastómeros. Caucho, vulcanizados o termoplásticos. Determinación de las propiedades de esfuerzo-deformación en tracción"
- UNE-ISO 188:2009 "Elastómeros, vulcanizados o termoplásticos. Envejecimiento acelerado y ensayos de resistencia al calor"
- UNE-ISO 289-1:2018 "Caucho no vulcanizado. Determinaciones utilizando un viscosímetro de disco giratorio. Parte 1: Determinación de la viscosidad por el método de Mooney"
- UNE-ISO 815-1:2011 "Caucho, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la deformación remanente por compresión a deformación constante. Parte 1: A temperaturas ambiente o elevadas"
- UNE-ISO 815-2:2011 "Caucho, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la deformación remanente por compresión a deformación constante. Parte 2: A bajas temperaturas"
- UNE-ISO 1407 "Elastómeros. Determinación del extracto por disolvente"
- UNE-ISO 3417:2009 "Elastómeros. Determinación de las características de vulcanización con el reómetro de disco oscilante"
- UNE-ISO 7619-1:2011 "Caucho vulcanizado o termoplástico. Determinación de la dureza de indentación. Parte 1: Método del durómetro (dureza Shore)"
- UNE-EN ISO 868:2003 "Plásticos y ebonita. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore)"

SIGNUS

SISTEMA COLECTIVO DE GESTIÓN DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO

SIGNUS Ecovalor, S.L.
C/ Caleruega, 102, 5ª
28033 Madrid
T: +34 91 768 07 66
info@signus.es

www.signus.es

Síguenos en: