



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

Desarrollo de un proceso para
regenerar desperdicios industriales
de hule SBR

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A
JOSE ROQUE SALGADO DELGADO

México, D. F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

1 OBJETIVOS

2 ANTECEDENTES

2.1 Hule natural y sintético.

2.1.1 Bosquejo cronológico.

2.2 Propiedades y tipos de elastómeros.

2.2.1 Hule natural y de butadieno - estireno.

2.2.2 Policloropreno (Neopreno).

2.2.3 Hule nitrilo.

2.2.4 Silicones.

2.2.5 Poliacrilatos.

2.3 Vulcanización.

2.3.1 Efecto del azufre.

2.3.2 Hule vulcanizado.

2.3.3 Factores en la vulcanización.

2.3.4 Teorías de la aceleración.

2.4 Procesos de regeneración.

2.4.1 Métodos existentes.

2.4.2 Procesos industriales.

2.4.3 Energía térmica.

2.4.4 Almacenaje del regenerado.

2.4.5 Posibilidad teórica de una verdadera regeneración.

3 EXPERIMENTACION

3.1 Equipo empleado.

3.2 Proceso de prueba.

3.2.1 Procedimiento.

3.3 Diseño de experimentos.

3.3.1 Tiempo de residencia (\emptyset).

3.3.2 Temperatura de proceso.

3.3.3 Agente vulcanizante.

3.4 Fenómenos secundarios.

4 RESULTADOS

4.1 Proceso de regeneración.

4.1.1 Propiedades físico - mecánicas.

4.2 Hule regenerado.

4.2.1 Propiedades químicas.

4.2.2 Pruebas físico - mecánicas.

5 CONCLUSIONES

6 BIBLIOGRAFIA

1 OBJETIVOS

La importancia del hule en nuestra civilización y su posición estratégica en el ámbito industrial, es evidente por el gran número de artículos manufacturados para diferentes sectores de consumo, tales como: el industrial, bélico, quirúrgico, automotriz, alimenticio, etc.

Considerando el papel que el hule juega en nuestra industria y el significado tanto económico como ecológico que tendría el aprovechamiento integral del mismo, esta tesis se enfoca al aprovechamiento de los desperdicios industriales de hule y materiales derivados de éste.

Para lograr este objetivo, se diseñará un método de aprovechamiento ó recirculación de los desperdicios industriales, contribuyendo en forma modesta al desarrollo de la tecnología hulera.

Se tratará de desarrollar un nuevo proceso de regeneración de bajo costo y con el que se puedan obtener hules regenerados tanto naturales como sintéticos ó una combinación de ambos, utilizables en la manufactura de diferentes artículos.

Se presenta un estudio de los diferentes métodos de regeneración, su análisis, una discusión y la metodología seguida para la experimentación involucrada, así como los resultados; conclusiones obtenidas y la bibliografía consultada para consecución de este trabajo.

2 ANTECEDENTES

2.1 Hule natural y sintético.

2.1.1 Bosquejo cronológico.

Las primeras aportaciones tecnológicas para el empleo y desarrollo de los hules sintéticos fueron emprendidas por Fresneau y Condamine que se interesaron por una sustancia pegajosa proveniente de América que posteriormente tuvo su mayor desarrollo en la segunda guerra mundial y a la fecha son usadas para las conquistas espaciales.

En las crónicas mandadas por Cristóbal Colón hace referencia al hule como una curiosidad de América, usada por los indígenas para impermeabilizar sus telas y en las pelotas de juego, pero no se le prestó atención hasta que Condamine de ascendencia francesa fué enviado a América para medir un arco del meridiano a la altura del Ecuador, quien envió a su país una masa parduzca que provenía de un árbol llamado Heve de cuya corteza al hacer una hendidura se extraía un líquido lechoso de color blanco que al contacto con el aire se iba endureciendo y oscureciendo gradualmente, dicho árbol tenía su desarrollo a lo largo-

del río Amazonas, y el material extraído de él era llamado por los indígenas caucho.

Posteriormente Fresneau que vivía en la Guyana mandó descripciones detalladas del árbol de hule, tanto en la forma de obtenerlo como su localización, así como las aplicaciones que podría tener este producto.

Posteriormente en Asia, Africa y toda la zona intertropical también se descubrió que había plantas capaces de producir esta resina, sin embargo el hule no tuvo una verdadera aplicación hasta que Thomas Hancock estudió este producto como impermeabilizante de telas.

Hancock trató de dar mayor resistencia a los tejidos por medio de soluciones de hule y vio que los hules recién cortados tenían la propiedad de unirse al presionarlos uno contra otro, por lo que pensó en desarrollar este descubrimiento haciéndolo en trozos más pequeños, con lo cual podía darles forma.

Para lo anterior diseñó un cilindro provisto de puntas sobre otro cilindro hueco también con puntas, obser--

vando que al desmenuzarlo con el cilindro se convertía en una masa pastosa y plástica a la que se le podían incorporar sustancias pulverizadas en proporciones significativas, actualmente este método conocido como masticación -- tiene gran aplicación. Pero este proceso no bastó para desarrollar la industria del hule ya que los objetos preparados después de la masticación y que parecían perfectos se alteraban muy rápido por la acción de la luz y el calor cambiando sus propiedades haciéndose blandos y pegajosos en verano y duros y frágiles en invierno, haciéndose dependientes de los cambios de temperatura, por lo que la masticación no presentaba una viabilidad técnica ya que no aportaba mejoras en los aspectos físicos del objeto fabricado pues el hule se envejecía más rápidamente que antes del proceso. Tuvieron que pasar veinte años para el principal descubrimiento que fué la vulcanización del caucho.

Charles Goodyear al estar efectuando pruebas para mejorar las propiedades del hule, tratando de encontrar un secante para evitar la pegajosidad en los objetos fabricados, utilizó al azufre y como en todos los grandes descu-

brimientos de la humanidad por caso fortuito cayó un pedazo de hule mezclado con azufre sobre la estufa caliente, lo levantó y lo tiró hacia afuera donde había una temperatura baja, cuando salió de su laboratorio recogió el pedazo de hule y observó el cambio ocurrido en él y fué como se descubrió la vulcanización en 1839. Con este descubrimiento la industria hulera tuvo su mayor auge.

El primer hombre que pudo hacer un trozo de hule en un tubo de ensaye, fué Bouchard en 1879, pero su descubrimiento no tuvo un uso práctico; durante la primera guerra mundial, los alemanes hicieron un hule llamado metilcaucho, que solo se utilizó durante las hostilidades pues era de muy mala calidad.

En 1927, se descubrió el "Thiokol", un hule sintético muy resistente a los aceites, grasas y solventes. En 1931 la compañía Du-Pont comenzó a fabricar el "Dupreno" un hule sintético que ahora se conoce como "Neopreno" este hule fué de gran calidad por su resistencia a la gasolina y a algunos aceites y grasas. Poco antes del comienzo de la 2a. guerra mundial, la Bayer descubre 2 nuevos -

hules sintéticos a los cuales llamó Buna, "Buna-S" y "Buna-N". El segundo de estos hules es el ahora conocido como Perbunán, nitrilo ó hule acrilonitrilo. Este hule de nitrilo es uno de los que más se utilizan para la fabricación de retenes y sellos pues es resistente a la gasolina y a la mayor variedad de aceites y grasas. Al terminar la segunda guerra mundial, y debido a las necesidades de nuevos hules con mejores propiedades, se desarrollaron muchos hules especiales entre ellos, los poliacrilatos, el silicón, el hypalón, el vitón y los de epiclorhidrina.

De 1960 hasta la fecha, y debido a las necesidades de los aviones ultrasónicos y a los programas espaciales se han necesitado hules que resistan ácidos y sustancias químicas corrosivas, temperaturas como las del espacio exterior, así como las altas temperaturas generadas por el rozamiento de los cohetes en la atmósfera y por esto, actualmente hay en desarrollo varios tipos nuevos de hules sintéticos.

Todos los hules tienen una propiedad en común, la de ser elásticos, es decir, que se recuperan casi totalmente

de las deformaciones producidas por una fuerza; por esta razón, se le ha dado el nombre de elastómeros, por lo tanto el hule natural es un elastómero, el neopreno también lo es y todos los demás.

2.2 Propiedades y tipos de elastómeros.

2.2.1 Hule natural y de butadieno - estireno.

Estos elastómeros no son apropiados para la fabricación de retenes, pues tienen la desventaja de que se hinchan por la acción de los aceites y grasas así como la gasolina y otros solventes. Sin embargo, sus excelentes propiedades de resistencia, elongación y fuerza, los hace -- propios para fabricar llantas, pasacables, guardapolvos y muchas partes automotrices, gomas para frenos y sellos para bombas de agua.

2.2.2 Policloropreno (Neopreno)

Es un hule de moderada resistencia al aceite y a la gasolina, pero se hincha con la acción de algunos aceites como el benzol, en cambio tiene magnífica resistencia al desgaste, elasticidad y fuerza, además tiene muy buenas características de envejecimiento a la intemperie y resis

te trabajos a temperatura de 40°C , hasta 159°C .

2.2.3 Hule nitrilo.

Acrilonitrilo - butadieno ó Buna. Tiene una excelente resistencia a los aceites, gasolina, benzol y muchos otros solventes, sin embargo sus propiedades de envejecimiento a la intemperie no son muy buenas, pero si están siempre en contacto con aceite, sí tienen buenas propiedades. En cuanto al calor ó temperaturas abajo de menos - 20°C se ponen muy rígidos y a más de 150°C , se envejecen rápidamente. Este hule es ideal para sellos que no trabajen a temperaturas demasiado altas.

Los elastómeros mencionados son los llamados de uso general, pues sus propiedades son medias, de bajo costo y se usan en volúmenes muy grandes; los siguientes elastómeros son los especiales, que por ser más caros y de propiedades específicas no se utilizan en gran escala.

2.2.4 Silicones.

::

Son elastómeros de gran resistencia a temperaturas extremas, por corto tiempo resisten temperaturas de 300°C a 80°C aún se conservan flexibles; también resisten la ac

ción de las grasas, aceites y solventes sin hincharse, de desafortunadamente no tienen gran elasticidad ni fuerza, ni resistencia a la abrasión. En cuanto a envejecimiento, resisten la intemperie, ozono, altas temperaturas, ambientes oxidantes sin envejecerse. Son ideales para retenes - que trabajan a temperaturas extremas sean altas ó bajas.

2.2.5 Poliacrilatos.

Hules económicos y de alta resistencia a los acei- - tes, grasas y solventes, fluidos hidráulicos y silicones- tienen baja elasticidad pero buenas propiedades de desgase y fuerza, magníficas características de envejecimiento a altas temperaturas pues resisten hasta 200°C y a menos- 50°C, permanecen flexibles son hules ideales para juntas- del cárter y para las de válvulas de automóvil.

2.3 Vulcanización.

La vulcanización es el proceso por el cual se modifi- can las características indeseables que posee el hule cau- cho tales como: su alta pegajosidad, blandura, plástici- - dad y su baja resistencia a la tensión y a la abrasión.

El descubrimiento de la vulcanización, hecho por - -

Goodyear, se efectuó calentando una mezcla de hule con -- azufre elemental y aún cuando en un principio se pensó -- que el azufre era indispensable para el proceso, métodos -- más recientes indican lo contrario, ya que se puede efectuar con reactivos que no contienen azufre, como ciertos -- derivados polinitrados del benceno, algunas poliamidas -- aromáticas, quinonas, reactivos de Grignard y peróxidos, -- sin embargo, todos los procesos industriales, de vulcanización en la actualidad, se efectúan con azufre, no olvidando que de la cantidad usada de este elemento, dependen las características del producto final, como la dureza, -- elasticidad y resistencia a la tensión.

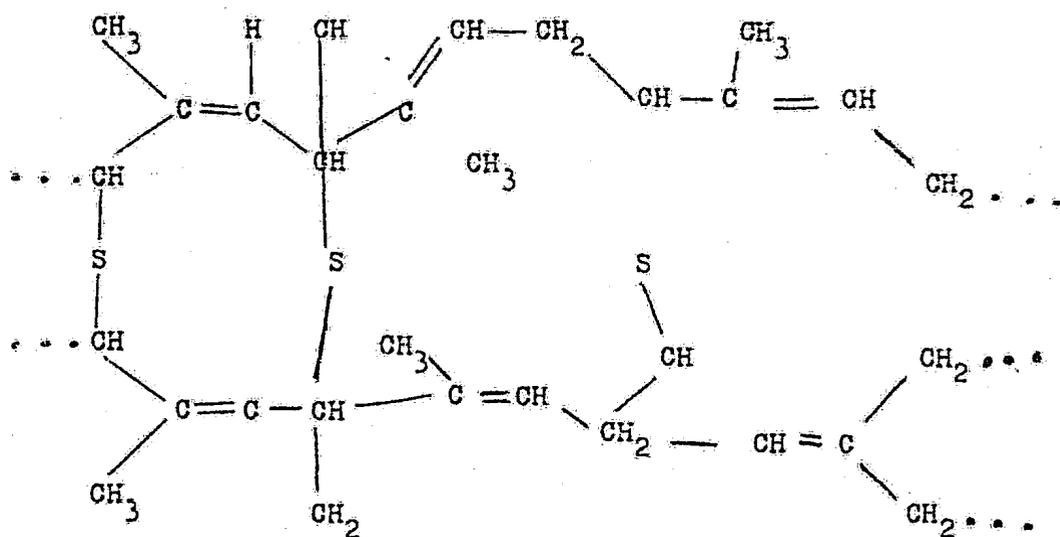
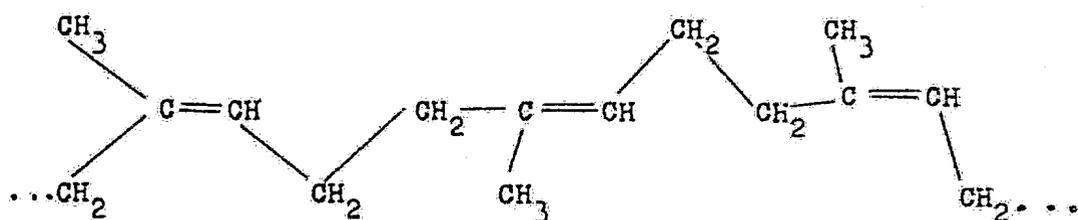
2.3.1 Efecto del azufre.

Es indudable que cuando se calienta una mezcla íntima de hule y azufre para efectuar la vulcanización, se -- produce una combinación química, pues el azufre presente -- ya no puede extraerse con disolventes que lo hacen fácilmente antes del proceso y aún cuando no se conoce la naturaleza exacta de la reacción, una de las suposiciones que me parece más acertada es la que indica la participación --

de los dobles enlaces presentes en la molécula del polímero, formando al desdoblarse puentes de azufre entre dos ó más moléculas del hidrocarburo, como se muestra en la figura No. 1.

Reacción efectuada durante el proceso de vulcanización.

(2 moléculas de hule natural).



2.3.2 Hule vulcanizado.

La participación de las dobles ligaduras se comprueba por el hecho de que el hule hidrogenado no es susceptible de vulcanización ó determinando el grado de insaturación del hidrocarburo antes y después de la reacción, se observa que desaparece un doble enlace por cada átomo de azufre introducido. Sin embargo, la reacción del azufre no se limita a los dobles enlaces únicamente, ya que al vulcanizar hule con una cantidad mayor de azufre, calculada como si existieran dos átomos del mismo por cada doble enlace del hidrocarburo, el resultado será un hule duro, no elástico y con una gran fuerza tensil, conocido como Ebonita.

Por otro lado, las mejoras en las propiedades físicas del hule no pueden explicarse solamente por la pérdida de los dobles enlaces, pues se ha observado que las propiedades óptimas de elasticidad se alcanzan cuando se conserva alta la insaturación, dicho en otras palabras, a mayor saturación menor elasticidad.

2.3.3 Factores en la vulcanización.

El contenido de azufre combinado, no es la única propiedad que se ve afectada por la temperatura y por el tiempo de calentamiento, sino también las propiedades mecánicas, como: fuerza tensil y elasticidad ó elongación que determinan la calidad del producto final y permiten detectar el progreso de la vulcanización.

Por otra parte, es necesario señalar la tendencia a reaccionar con la muestra del azufre combinado, después de la vulcanización. Esta reacción secundaria toma lugar en más ó menos tiempo, dependiendo de las condiciones de almacenamiento, del tipo de compuesto y se conoce con el nombre de post vulcanización, misma que modifica las propiedades del vulcanizado. Finalmente el exceso de azufre puede cristalizar en la superficie de la muestra en forma de un depósito blanquesino lo cual se llama fenómeno de aflorencia.

La vulcanización que utiliza únicamente azufre no se considera muy eficiente, afortunadamente, desde el comienzo de la industria hulera se experimentó con ciertas sus-

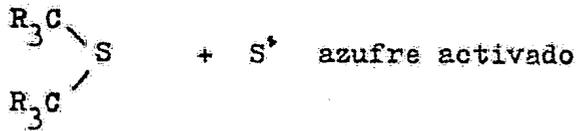
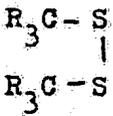
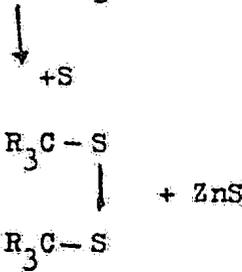
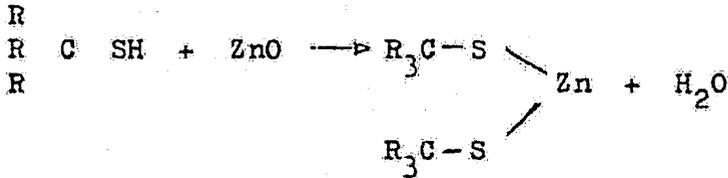
tancias que aceleran la reacción del azufre con el hule, los cuales se denominan acelerantes de la vulcanización ó simplemente aceleradores.

El uso de los aceleradores disminuye tanto el tiempo de vulcanización como del azufre, lo cual está de acuerdo con los resultados de la investigación que recomienda emplear la menor cantidad de azufre posible.

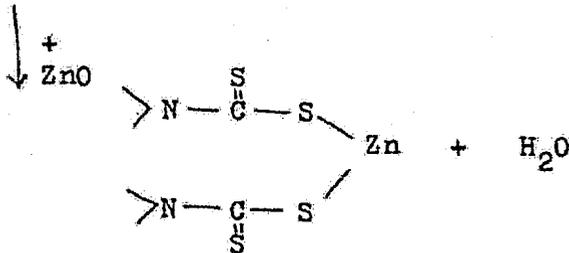
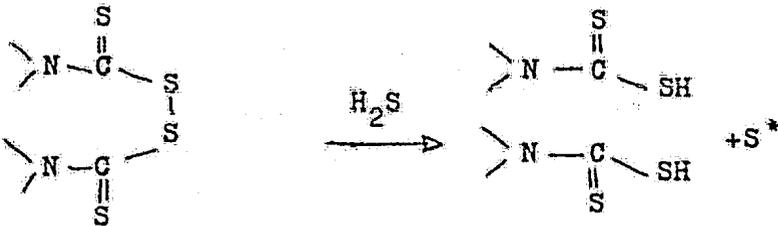
2.3.4 Teorías de la aceleración.

Hay muchas teorías sugeridas, respecto a la influencia de los aceleradores en la vulcanización, pero ninguna de ellas ofrece un carácter general, ya que prácticamente se puede considerar una teoría individual para cada tipo de acelerador; un ejemplo de esto, es la hipótesis de Burni y Romani ó de Debford y Scott, que se cita únicamente para ilustrar este punto.

Hipótesis del efecto de los aceleradores en la vulcanización.



monosulfito



2.4 Procesos de regeneración.

El regenerado se puede definir como un tipo de hule que se prepara a partir de desperdicios de artículos de hule vulcanizado. El proceso de regeneración consiste en impartir el grado necesario de plasticidad al hule vulcanizado y con esto permitir que éste se mezcle con hule natural ó sintético no vulcanizado.

La utilización del desperdicio es casi tan antigua como la de la manufactura del hule. En 1959 Ball plastificó hule vulcanizado por medio de calentamiento en vapor vivo a temperaturas substancialmente más altas que aquellas que se utilizan para efectuar la vulcanización. Esta patente cita un período de calentamiento de aproximadamente 48 horas a una temperatura de 152°C (presión del vapor probablemente del orden de 4.1 kg/cm^2) la cual es mas alta que la que utilizó Charles Goodyear en su patente, que se refiere a temperaturas hasta 132°C .

En la regeneración del hule, éste se degrada observándose una disminución en el peso molecular de las macromoléculas. Esta degradación de la estructura vulcanizada-

que se induce por calor junto con subsecuentes trabajos - mecánicos, es todavía común a la mayoría de los procesos-modernos.

Generalmente la aplicación de una adecuada energía - térmica va auxiliada por adición de agentes regeneradores para acortar las fibras y ayudar a la plastificación, con lo cual la plasticidad latente se induce en una medida su ficiente como para permitir la regeneración, completándose por medio de trabajos mecánicos.

2.4.1 Métodos existentes.

Existen actualmente varios métodos de regeneración - del caucho, todos están basados en procedimientos indus-- triales. Estos métodos datan del tiempo de Goodyear e in- mediatamente después del descubrimiento de la vulcaniza-- ción, que fué cuando se pensó en reutilizar desperdicios- de hule vulcanizado. Ellos son:

A la sosa caústica.

Al ácido.

Neutro.

Al vapor sobrecalentado.

De alta presión de vapor.

Por disolución.

Catalítico.

De oxígeno.

Mecánico.

2.4.2 Procesos industriales.

Proceso de digestión.

La mayoría de hule regenerado se produce por el proceso de digestión. Este es un proceso húmedo usando polvo de desperdicio en el cual, la fibra es químicamente descompuesta y después lavada.

El desperdicio se pesa (aproximadamente 227 kg (500-lb) de carga) y se remoja en agua con los agentes desfibbradores y regeneradores, esta masa se bombea al digestor, que es una autoclave ó tecla con chaqueta, el tiempo de digestión será de 8 a 12 horas durante las cuales el hule se desvulcanizará y la fibra será hidrolizada (el rango de temperatura del proceso de digestión es de 187.8 a 232°C (370 - 450°F) y el tiempo es de 5 a 25 horas). Los agentes de regeneración son materias resinosas, petró

leo, resinas y aceites, ablandadores químicos; agentes -- desfibreadores, principalmente la sosa caústica y el cloruro de zinc ó cloruro de calcio.

Después de la digestión, la presión del vapor se reduce y la carga entera se mete en un tanque lavador, donde se añade agua y por movimientos continuos el agua se empuja para lavar el hule hasta que quede libre de líquido de digestión y la fibra descompuesta. Este lavado reduce la sosa caústica y el cloruro metálico a un nivel bajo y uniforme, el regenerado final es ligeramente alcalino ó neutro.

El hule vulcanizado lavado se lleva primeramente a una prensa exprimidora, donde la mayoría del agua es extraída y después a un secador de aire de 3 pasos, donde la humedad es reducida a una proporción controlada. Mientras tanto el líquido digestor diluido se bombea a un tanque de sedimentación donde se recupera el producto secundario con un contenido bajo de hule para utilizarse como un relleno en los regenerados de precio bajo.

El paso final de la regeneración es la molienda, la cual involucra el mezclado de hule en banbury con pequeñas cantidades de agentes reforzantes y de proceso (primordialmente arcillas, negro de humo y ablandadores) los cuales ayudan en la tersura del compuesto seco, a obtener uniformidad con velocidades de alta producción y para controlar la densidad del producto final.

El siguiente paso en la molienda es la refinación preliminar. Un molino para refinación es similar en construcción a un molino mezclador, pero operado con los rodillos muy cerrados para obtener una alta presión, los rodillos son más cortos y tienen una relación de velocidad alta, sirven para masticar y alisar las partículas del hule seco y dar una buena dispersión de los ingredientes. La lámina en este estado preliminar es aproximadamente de 1 mm. de grueso y se separa del rodillo rápido por medio de una navaja raspadora.

Después de este refinamiento preliminar la masa se cuele para remover cualquier metal no-magnético y otras materias extrañas, esto se hace en una tubuladora equipa-

da con un cernidor a su salida, que se sostiene por un plato de acero que contiene una gran cantidad de agujeros a través del cual el hule saldrá como cilindros, los cuales se cortan por medio de navajas rotatorias.

La última operación el refinamiento final, es justamente igual que el refinamiento preliminar, excepto que los rodillos tendrán una abertura mucho menor de 0.1 a 0.5 mm. Cualquier partícula dura permanecerá en los rodillos y se eliminará periódicamente designándolo como barre-duras. Estas barre-duras se usan para formular compuestos moldeados a bajo precio, donde la tersura no es esencial de tal manera que únicamente el hule perfectamente refinado es susceptible de pasar a través del regenerador final. Del refinador final el hule sale como un papel delgado, esta hoja se enrolla en un tambor y se corta cuando dé una lámina de 254 mm. de grueso, las láminas se talquean y se llevan al almacén listas para su empaque.

Proceso del calentador ó autoclave.

Es el más simple de todos los procesos de regeneración, porque generalmente el desperdicio está libre de te-

la. El desperdicio libre de las fibras se puede moler finamente para permitir una absorción uniforme en los aceites-regeneradores y de una buena conducción del calor durante la desvulcanización. Esta molienda fina se aplica después de que el desperdicio se tritura, se cierne y está libre de cualquier metal ferroso, se usan varios tipos de molinos.

El desperdicio finamente molido se mezcla en un molino abierto con aceites regeneradores, es conveniente usar sistemas automatizados. La mezcla se descarga en cajas -- abiertas, las cuales se ponen en un carrito a todo lo largo de un teche horizontal, a continuación se alimenta vapor, se usa una presión de 13.6 kg/cm^2 (200 psi) y el tiempo se puede variar cuanto se desee.

Después de la desvulcanización los panes se remueven de las cajas y están listos para la molienda ó refinamiento, de la misma manera como fué descrito para el proceso de digestión. Para mezclarlo con los ingredientes se puede usar un mezclador de cinta. Esta es una máquina horizontal con una serie de navajas, las cuales mueven la masa circu-

larmente hasta que se obtiene la mezcla. Después del refinamiento preliminar se puede usar una tubuladora mezcladora para una operación continua de mezcla, después de este tratamiento puede pasar a colarse y al refinamiento final, con variaciones y combinaciones deseadas. El proceso del teclé ó de vapor abierto es relativamente barato porque el equipo es sencillo, las etapas de lavado y secado se eliminan y el rendimiento es alto.

Proceso de vapor a alta presión.

El desperdicio de la lanta finamente molido y libre de fibras se mezcla con agentes regeneradores y la carga se coloca dentro de un cañón de alta presión. Se introduce vapor de 54.4 a 68.0 kg/cm² (800 a 1000 psi), 271 a 371°C (520 a 700°F) y se mantiene de 1 a 10 minutos, la presión se reduce rápidamente y la masa que se regeneró se sopla en un colector ciclónico hasta que se desintegre. Después de secar el hule, está listo para mezclarse y refinarse.

Proceso de Lancaster Banbury.

El desperdicio molido, el aceite, los plastificantes, la carga y el negro de humo, se cargan en un banbury. Es -

preferible el desperdicio sustancialmente libre de fibras, el banbury es en esencia un molino mezclador en un sistema cerrado de una construcción extrafuerte, equipado con rotores de alta velocidad un martinete de alta presión y un motor poderoso.

Una intensa acción de desgarre debe operarse a una temperatura de 232 a 288°C (450 a 550°F). La desvulcanización generalmente está compuesta de un ciclo de 7 a 15 minutos, dependiendo del tipo de desperdicio, el hule se enfría a 121 - 176°C (250 - 350°F) antes de descargar a un molino refinador el cual se refinará de la manera usual.

Proceso "reclaimator".

El desperdicio de hule finamente dividido y libre de fibras se mezcla continuamente con los agentes regeneradores y se traslada a un "reclaimator". El "reclaimator" es una máquina de extrusión de tipo tornillo, la cual está en chaquetada para controlar la temperatura por zonas.

La capacidad de la máquina está diseñada para dar tiempo a que el hule esté en su interior no menos de 5 minutos, se utiliza aceite para el calentamiento de una cha-

queta a otra y se emplea agua para enfriar las otras.

El gusano y la cabeza de la tubuladora tienen zonas de temperatura, estas zonas se controlan fácilmente por calentamiento ó por enfriamiento como el sistema de las camisas, con el resultado de que la máquina opera a un equilíbrio, el equilibrio de operación se alcanza aproximademen-
te en 2 horas cuando se arranca fría, cuando se tiene un -
buen mantenimiento se puede alcanzar en la primera hora de
producción.

El material que se obtiene del "reclaimator" se en-
fría por un rociado fino de agua y se procesa por uno de -
los tres métodos. Se puede producir un polvo con malla del
número cuatro tubular, directamente en forma de lámina y -
refinar.

2.4.3 Energía térmica.

El uso de temperaturas más altas es predominante y --
las múltiples ediciones hechas a este grado, se diseñaron-
para acelerar y amplificar los cambios inducidos y para mo
dificar el producto final.

Esto da por resultado la necesaria reducción en resistencia a la deformación del desperdicio original, sin la cual no hubiera sido posible la regeneración por medio de una molienda intensa, si se acepta la opinión de que el hule vulcanizado es de una estructura de cadena tridimensional, podemos decir que la plastificación se puede acabar - solo rompiendo este complejo. Esto se puede efectuar por - incisión de las ligaduras de carbón a carbón en la cadena original que va a resultar en la reducción en el tamaño molecular.

El hecho de que el azufre combinado está todavía presente después de la regeneración, es una indicación de que ésta se llevó a cabo. La química del proceso de despolimerización no ha sido descubierta totalmente, pero puedo asumir que la degradación térmica que sucede en la regeneración da por resultado moléculas fragmentadas, las cuales no surgen de una reversión del proceso de vulcanización.

Houwink estimó que una buena llanta regeneradora desde un punto de vista tecnológico, es equivalente a un nuevo hule con un peso molecular de aproximadamente 150,000.

Mientras que en nuestros días la pauta es que la regeneración del hule natural nos lleva a una considerable modificación en las ligaduras cruzadas; esto no es suficiente para introducir a una adecuada plastificación y el regenerado siempre retiene algo de su elasticidad.

Otras características asociadas con la vulcanización son la desintegración molecular consecuente en incisiones de cadenas extensivas, como resultado predominante del tratamiento térmico y de lo que le suceda a las ligaduras. -- Junto con tales cambios ocasionalmente puede ocurrir la regeneración de fragmentos."

Se ha señalado que el efecto deteriorante del calor -- cuando se usa en la regeneración, es suficiente para remover una de las variables más importantes en el desperdicio inicial, como por ejemplo la resistencia a la tensión y un ejemplo que se cita es que una llanta de automóvil de una resistencia a la tensión original de 240 kg/cm^2 , se redujo a 70 kg/cm^2 en 4 horas al someterse con vapor a 350°C .

PROCESO	TEMPERATURA °F	PRESION OPERACION KG/CM ²	SOLVENTES	TIEMPO (hr)	PH
DIGESTION	370 - 450	13	RESINOSAS	8 - 12	BASICO
AUTOCLAVE	460	13.6	RESINOSAS	7 - 10	BASICO
ALTA PRESION	520 - 700	54 - 68	RESINOSAS	0.1 - 0.2	BASICO
LANCASTER	450 - 550	1	RESINOSAS	0.7 - 0.15	BASICO
RECLAIMATOR	300 - 350	--	RESINOSAS	0.9 - 0.3	BASICO

2.4.4 Almacenaje del regenerado.

El regenerado pierde algo de su elasticidad en el almacenaje, en especial si se guarda en condiciones calientes, como resultado de un almacenaje a 2 años un regenerado de llanta se encontró que bajó de 27.23 a 19.86% en extracto de cloroformo y que incrementó de 402 a 596 en plasticidad Williams.

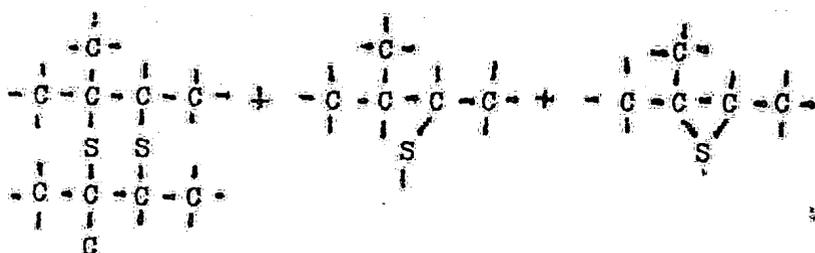
Una molienda abierta de 15 minutos restauró el extracto de cloroformo a 28.07% y la plasticidad dió un valor -- cercano al original, se ha sugerido que el endurecimiento del almacenaje puede ser una forma de polimerización.

Existen pérdidas significativas por la insaturación del regenerado, no se conocen soluciones para prevenir el endurecimiento durante el almacenamiento largo, aunque el tratamiento digestivo con un plastificante adecuado, produce el tipo de regenerado menos susceptible a este cambio.

2.4.5 Posibilidad teórica de una verdadera regeneración.

El término regeneración tiene un sentido en la relación con su estructura que es necesario aclarar.

La vulcanización se debe a la formación de puentes de azufre entre las moléculas del hule como también se puede decir que la regeneración consiste en la eliminación del azufre responsable de esos puentes que hacen experimentar al hule cambios tan notables. Pero no es así, ya que el azufre permanece tal cual en los regenerados actualmente conocidos, se puede por lo tanto admitir que bajo el tratamiento regenerativo, cualquiera que este sea, ó bien hay incisiones en las cadenas de hule (como las producidas en el hule crudo por el calor de masticación) hasta la destrucción de la red tridimensional responsable del estado vulcanizado ó bien se puede pensar que se producen ajustes en los enlaces de azufre de la forma siguiente:



Lo anterior, aunque no es una contestación satisfactoria, es una hipótesis que da sin embargo una explicación - al retorno de las propiedades del hule en estado natural. El hecho de que el regenerado pueda ser nuevamente vulcanizable es una cosa normal, ya que la vulcanización no utiliza más que un pequeño porcentaje de las dobles ligaduras - y por consiguiente, aunque el azufre combinado permanezca - tal cual, hay todavía un buen número de dobles ligaduras - para una nueva vulcanización.

Con esta hipótesis como base se verificará si el regenerado es susceptible de usarse de nuevo y hasta que grado ó proporción mediante la experimentación y comparación de resultados obtenidos con productos existentes en el mercado como marco de referencia.

El siguiente diagrama se puede considerar como la descripción de los pasos y agentes que actualmente se usan en la regeneración de desperdicios de hule natural.

ABASTECIMIENTO → MOLINO PARA TRITURAR → ENERGIA TERMICA → INTENSO → ALMACENAJE

Agentes destructo-
res de tejidos en-
solución acuosa.

Agentes para hin-
char.

Lubricantes.

Agua para lavar.

Aire caliente para
secar.

Trabajo -
mecánico
(molienda,
colado, -
refinado).

3 EXPERIMENTACION

En este y los siguientes capítulos voy a describir -- tres aspectos muy importantes de esta tesis.

El primero de ellos es el desarrollo de los experimentos que posteriormente se darán las pruebas para hacer valer o no el proceso.

El segundo, son los resultados de las experiencias -- que se llevaron a cabo y con ellas hacer una comparación -- con las ya existentes para los tipos de hule regenerado -- que se manejan constantemente en el mercado.

Como tercer punto, están las conclusiones basadas en los resultados y control de calidad de los productos obtenidos.

Es decir, básicamente lo que describo es la metodología de esta investigación como el aspecto más importante -- de este trabajo, sin profundizar teóricamente, ya que la -- regeneración del hule ha sido poco estudiada desde este -- punto de vista.

3.1 Equipo empleado.

El equipo industrial que se adapta para el proceso, -

opera normalmente en la vulcanización de hule para elaborar productos fluidos, este equipo es conocido industrialmente como Tacle ó Autoclave, el cual tiene un sistema de calentamiento por camisas de vapor y su diseño será de acuerdo a la presión que soporte éste. Se consideró adecuado para llevar a cabo el experimento, puesto que las condiciones de trabajo requerido para la regeneración son similares a la de la vulcanización.

Los instrumentos con los que se llevó a cabo el control de las condiciones del proceso son:

- Manómetro indicador de la presión del vapor de calentamiento.
- Termómetro con Termopar.
- Reloj para tomar tiempo.

Para poder comparar entre las distintas pruebas efectuadas se mantuvieron constantes la presión y temperatura y como variable el tiempo de residencia de la mezcla (hule aceite) en un recipiente, posteriormente la presión fué la variable.

3.2 Proceso de prueba.

El proceso se basa en los métodos de regeneración ya existentes y tiene como principio el calentamiento del hule vulcanizado en forma de fibra ó polvo (ya que esta operación es invariable en todos los procesos analizados), el hule después de ser seleccionado se someterá a una digestión modificada donde la fibra es químicamente descompuesta y después se lavará.

La adición de agentes regeneradores será en una proporción tal que el hule quede cubierto por los mismos. La primera experiencia en el equipo será de gran importancia para poder definir las condiciones adecuadas de trabajo y optimizar tanto parámetros de operación como material directo de procesamiento.

3.2.1 Procedimiento.

Se pesan 20 kg de hule vulcanizado con 100 ml de aceite aromático (pino), se procede a cerrar el recipiente y se alimenta vapor a razón de 4 kg/cm^2 , por espacio del tiempo a probar. Posteriormente se saca y se pasa a una tina en donde se le da un lavado hasta quedar libre del li-

quido de digestión y fibras descompuestas. El regenerado se pasa a una prensa donde la exprimidora elimina el exceso de agua.

Teniendo como paso final de la regeneración la moliende de la cual homogeniza el mezclado y componentes a razón de 25 a 50 partes de agentes reforzantes (negro de humo) mezclado con 8 partes de ablandadores los cuales imparten tersura al compuesto seco y uniformidad, con velocidades de alta producción, estos ingredientes servirán también para controlar la densidad del producto final.

El agente regenerador es aceite aromático, el cual se eligió básicamente por su facilidad de obtención y por su gran poder de ser dispersante de las mezclas, lo cual hace que el hule que se está regenerando pueda ser más manejable.

En el caso del hule vulcanizado, el azufre es el responsable de la red tridimensional que se forma en la vulcanizadora.

Las propiedades físicas más útiles en regeneración -- son la viscosidad y la densidad, según el tipo de aceite, -- éstas son:

NOMBRE	RANGO DE VISCOSIDAD CPS.	DENSIDAD ESPECIFICA
Parafínico	0.790	0.819
Relativamente Nafténico	0.820	0.849
Nafténico	0.850	0.899
Relativamente Aromático	0.900	0.939
Aromático	0.940	0.990
Muy Aromático	1.000	1.050
Extremadamente Aromático	>1.00	1.050

3.3 Diseño de experimentos.

Se tomó como base el proceso de prueba con los parámetros indicados en su procedimiento y se experimentó con la temperatura, tiempo y agente vulcanizante como variables independientes.

Las condiciones óptimas del proceso se fijarán como variables dependientes en función de la calidad y propiedades del hule regenerado obtenidas mediante las pruebas oficiales.

ciales de control A.S.T.M.

Se tomaron como base dos tipos de pruebas, las primeras consistieron en efectuar al hule regenerado (antes de formular) un análisis cuyo objetivo fué el de determinar las propiedades de más importancia y con esto hacer comparaciones con los demás tipos de hule regenerado existentes en el mercado y llegar a concluir a que clase pertenece y cual sería su uso.

El segundo tipo de pruebas fué para conocer cuales -- eran las propiedades mecánicas más importantes del hule regenerado como son: la elongación, resistencia a la tensión y dureza. Para efectuar estas pruebas se tuvo que formular con hule virgen, esta formulación fué dirigida hacia la -- producción de zapato de hule (bota), después de tener la -- mezcla se procedió a la vulcanización con tiempos normales según datos usados por la compañía en donde se desarrolló la parte práctica de la tesis.

En todos los experimentos se varió la cantidad de -- aceites regenerantes a fin de obtener un producto que cum-

pliese al procesarlo, con las propiedades del hule virgen-
ó estuviese lo más cercano al mismo.

Al finalizar cada experimento se dió un tiempo de enfriamiento a la mezcla, antes de proceder a la neutralización y laminado en molinos, cuya facilidad de laminación indica a priori el grado de recuperación de propiedades.

3.3.1 Tiempo de residencia (\emptyset)

Según lo expuesto en el inciso 2.4 se seleccionó una temperatura inicial de prueba de 147°C para una mezcla de 100 partes de hule y 8 de azufre y se probaron seis tiempos de residencia a 30, 50, 80, 100, 110 y 120 minutos, para visualizar su influencia.

Estas pruebas se denominaron genericamente A- y se numeraron del 1 al 6.

3.3.2 Temperatura de proceso.

La temperatura se incrementa alimentando vapor al sistema de calentamiento del equipo, hasta llegar a la temperatura especificada sin rebasar la presión máxima de operación. En nuestro caso se conservó la proporción de hule --

agente vulcanizante, se operó a un tiempo de residencia -- promedio de 60 minutos y se varió la temperatura a 140, -- 150 y 160°C, con lo que se alcanza un parámetro mayor que la temperatura usada para fines de vulcanización de artículos terminados de uso final.

Estas pruebas se denominaron genericamente B- y se numeraron del 1 al 3.

3.3.3 Agente Vulcanizante.

A fin de correlacionar la cantidad de azufre a usar y el grado de aceleración de los desperdicios a regenerar, - con vías de un posible ahorro en el mismo y optimizar las propiedades del hule regenerado, se varió la cantidad del azufre en 3, 5, 8 y 10 phr (partes por cien de hule) manteniendo constantes la temperatura (147°C) y el tiempo de residencia (45 minutos) con miras a un posible ahorro adicional de energía.

Estas pruebas se denominaron genericamente C- y se numeraron del 1 al 4.

Los parámetros seleccionados, las variables investigada

das y resto de condiciones diseñadas se resumen en forma -
simplificada para fines de codificación e identificación -
en la siguiente tabla:

Codificación de experimentos:

EXPERIMENTO	P A R T E S		T ^o C	Ø min
	HULE	S		
A 1	100	8	147	120
A 2	100	8	147	110
A 3	100	8	147	100
A 4	100	8	147	80
A 5	100	8	147	50
A 6	100	8	147	30
B 1	100	8	140	60
B 2	100	8	150	60
B 3	100	8	160	60
C 1	100	3	147	45
C 2	100	5	147	45
C 3	100	8	147	45
C 4	100	10	147	45

3.4 Fenómenos secundarios.

En general, una mezcla de 100 partes de hule y ocho de azufre, necesitan aproximadamente 30 minutos a una temperatura de 175°C ó 45 minutos a 150°C , para dar un producto elástico de alta fuerza tensil. Este producto no se puede almacenar por gran tiempo, ya que su fuerza tensil disminuye y puede desgarrarse, inclusive con la mano, lo anterior se debe al envejecimiento que se produce por los períodos largos de calentamiento que hacen a los hules más sensitivos a los cambios atmosféricos.

En este caso no se evaluó el tiempo de almacenamiento ni factores adicionales de envejecimiento por el tipo de distribución y uso (prácticamente inmediato) de los artículos manufacturados, considerándose fuera del alcance de este trabajo.

4 RESULTADOS

4.1 Proceso de regeneración.

4.1.1 Propiedades físico - mecánicas.

Las curvas de la figura A-, se obtuvieron de una mezcla de 100 partes de hule por ocho partes de azufre la cual se calentó hasta 147°C durante tiempos de 30 a 120 minutos. Se observa que con el incremento en el tiempo de vulcanización se obtiene un incremento en los módulos, pero también la resistencia a la rotura va al máximo.

En la figura B-, las curvas se obtuvieron de una mezcla de 100 partes de hule y ocho partes de azufre, al calentar a 140, 150, 160°C , el aumento de la temperatura da por resultado una mayor velocidad en la vulcanización la cual se refleja por el incremento en los módulos, en este caso también la fuerza tensil llega a un máximo.

En la figura C-, las curvas se obtuvieron calentando mezclas que tenían 3, 5, 8, 10 partes de azufre por 100 partes de hule con un tiempo de calentamiento de 45 minutos a 147°C , las curvas muestran que al incrementarse el contenido de azufre da por resultado una vulcanización mayor, como lo indican las propiedades mecánicas mejoradas -

del hule vulcanizado.

Los límites prácticos en los valores de esfuerzo tensil y elongación para una formulación de hule dependen del uso final del artículo a manufacturar.

En el caso de hule para zapato - bota el intervalo de confianza para la base elastomérica a usar es: tensil de 91 a 96 kg/cm² y elongación de 350 a 600%.

Lo anterior permite observar la relación óptima tiempo/temperatura de 90 min/147°C, derivado de los experimentos A-.

El hule virgen muestra un esfuerzo tensil y elongaciones de 115 kg/cm² y 475% respectivamente y la incorporación de hule regenerado disminuye el tensil y mejora la elongación.

De los experimentos B-, se observa que no es posible alcanzar los límites de esfuerzo tensil en las condiciones de prueba, indicando que la temperatura óptima cae cerca de 150°C pero la cantidad de agente vulcanizante es excesiva, razón por la cual se experimentó en el sentido de ver-

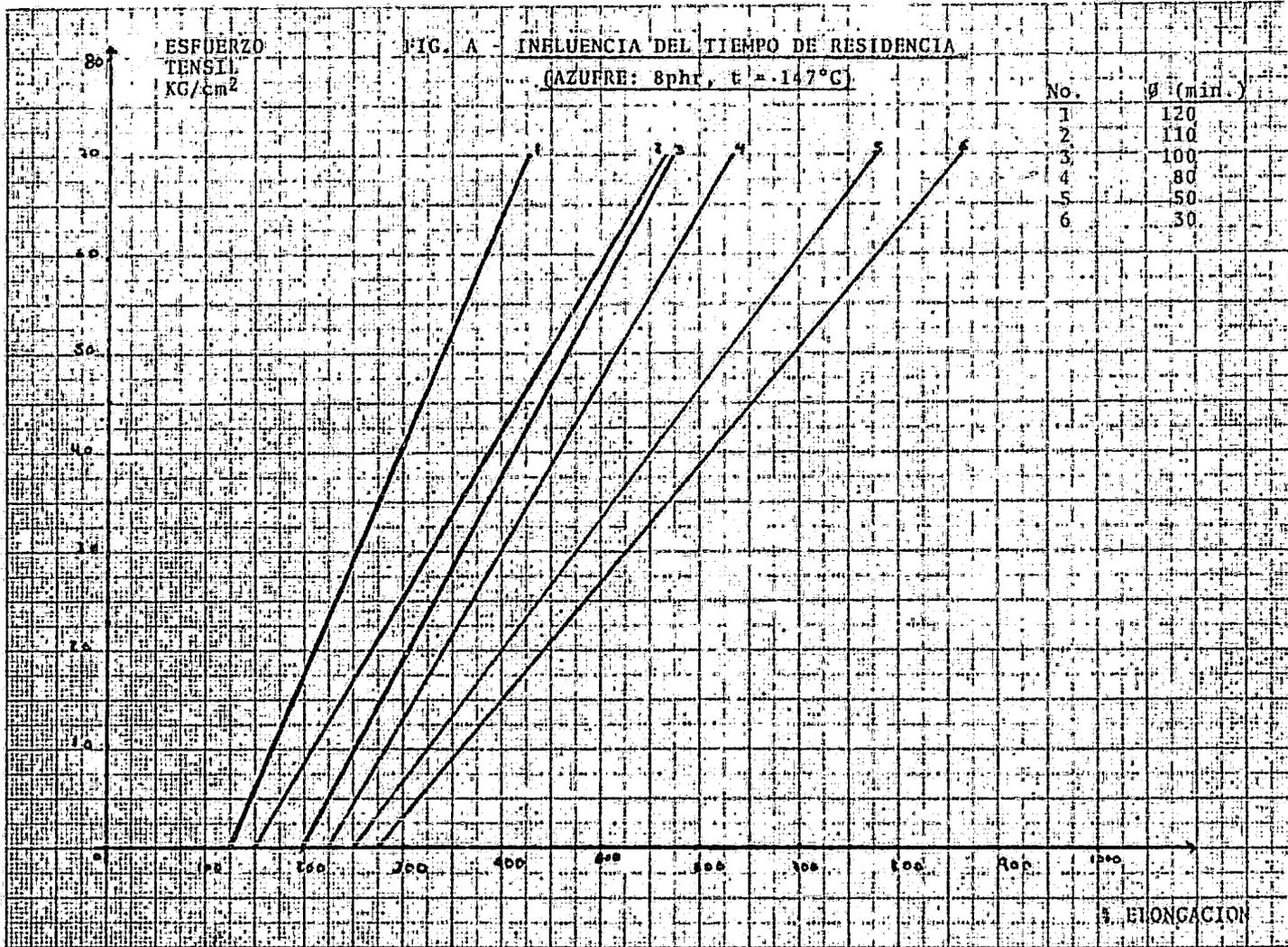


FIG. 5 - INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE PROCESO
(AZUFRE 8-phr, $t=60$ min.)

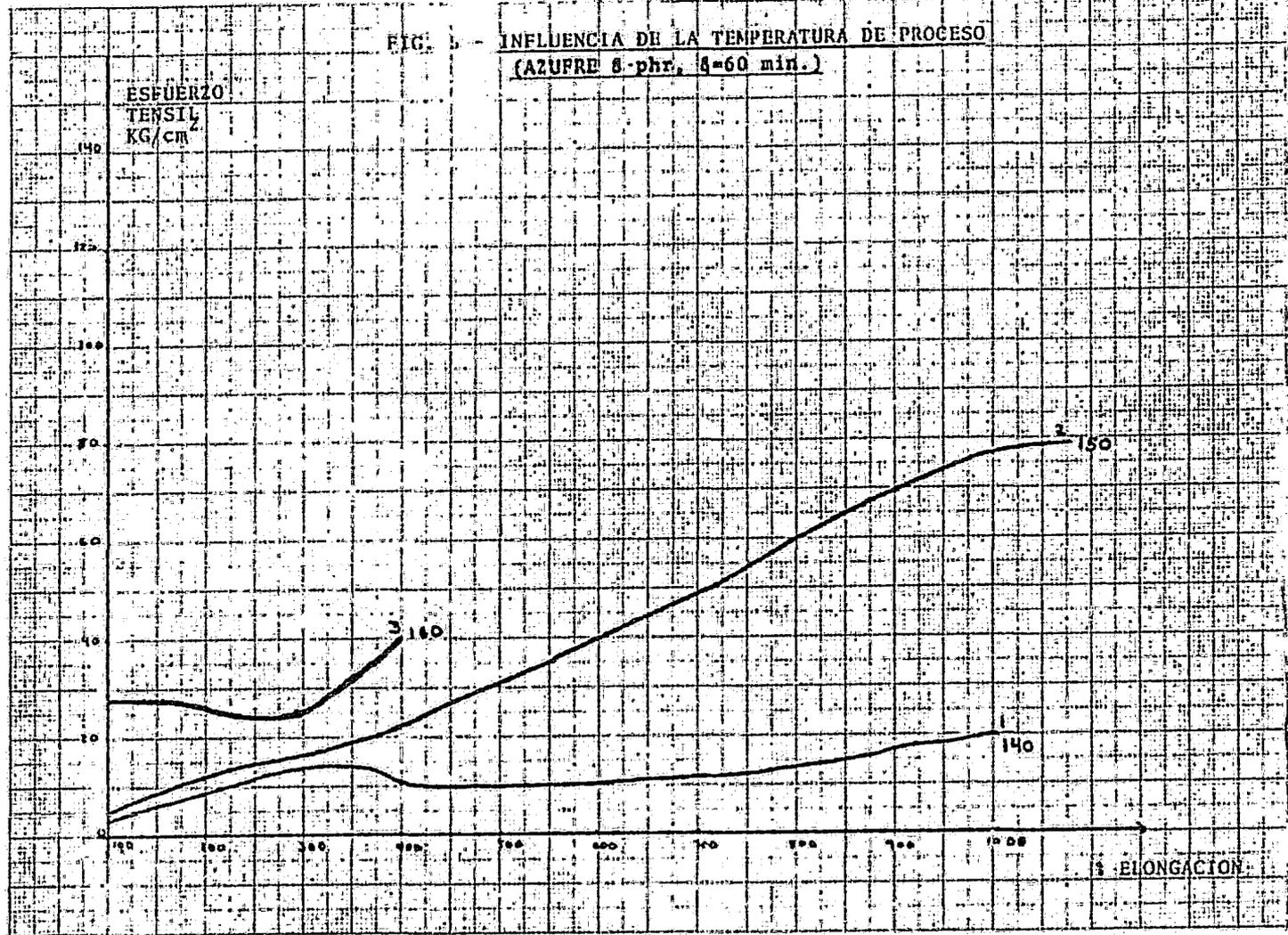
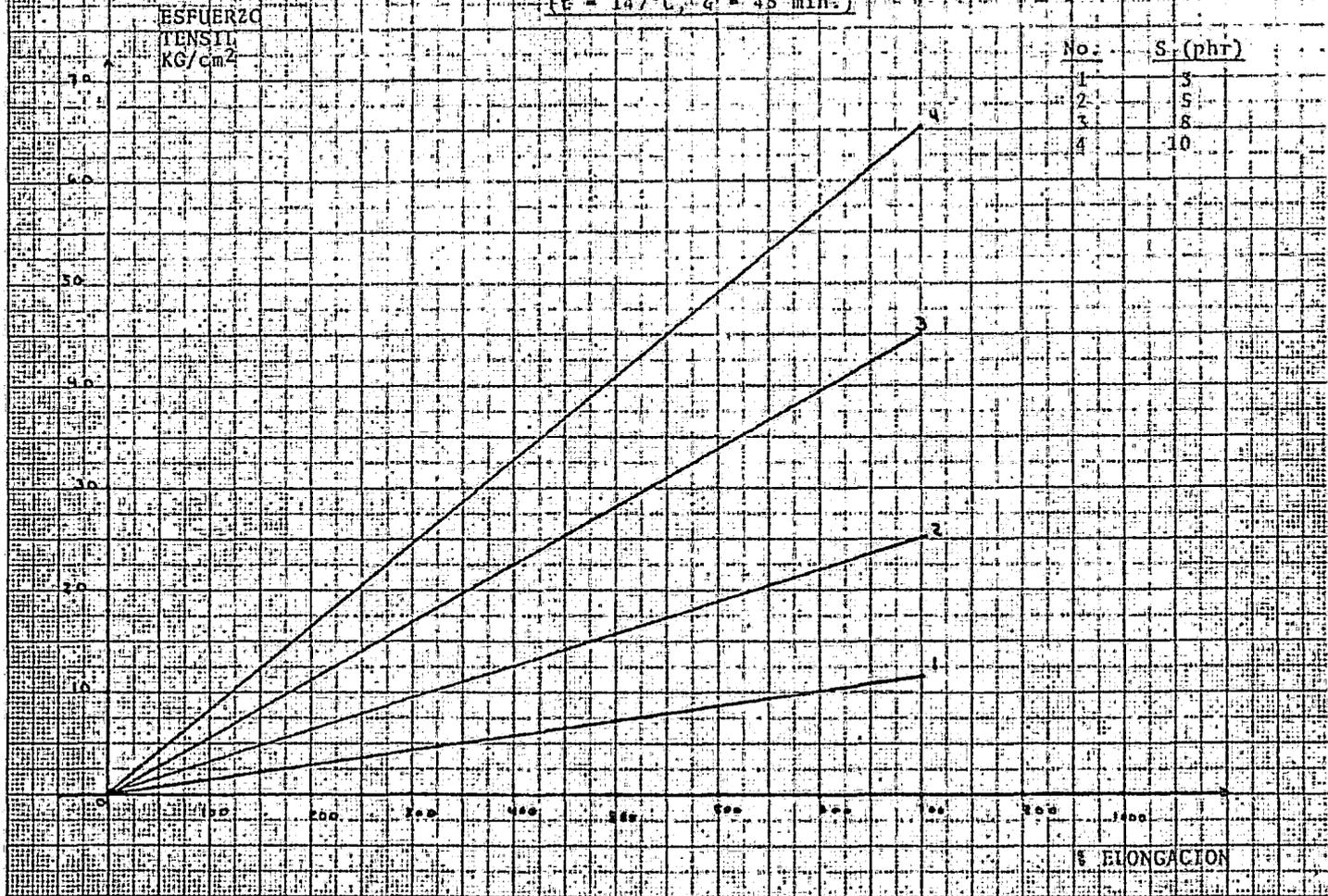


FIG. C - INFLUENCIA DEL AGENTE VULCANIZANTE

(t = 147°C, t_g = 45 min.)



su influencia en el grupo de pruebas C-, observándose en ellas que es factible disminuir la cantidad de azufre al orden de menos de 3 phr (partes por cien de hule).

4.2 Hule regenerado.

Se seleccionaron como parámetros de la vulcanización del hule regenerado, una mezcla con 2.1 phr de azufre para la base elastomérica de hule virgen ó mezcla con hule regenerado. Tiempo y temperatura de vulcanización de 15 minutos a 160°C (equivalentes a 90 min. y 147°C).

4.2.1 Propiedades químicas.

	Hule regenerado de prueba.	Regenerado estándar de la. calidad (llantas).
Gravedad específica	1.10	1.10
Extracto de acetona	8.50%	20%
Negro de humo	36.90%	20%
Genizas	4.70%	8%
Hidrocarburo de hule	49.85%	48%

Las propiedades químicas se determinaron de acuerdo con el ASTM D297-50T.

Si se hacen comparaciones con el hule regenerado de primera calidad y se observa la cantidad de hidrocarburo, de hule se puede decir que el hule de prueba tiene casi el mismo porcentaje ó más base elastómerica, así como agente-reforzante y pureza. Por lo que se tiene la fundamentación para demostrar que éste tiene competitividad con los demás regenerados.

4.2.2 Pruebas físico - mecánicas.

Las propiedades físicas más importantes del regenerado que se probaron fueron las siguientes:

Elongación.

Resistencia a la tensión.

Dureza.

Antes de describir las formulaciones, con las cuales se hicieron las pruebas, mencionaré que un regenerado ya vulcanizado tiene menor resistencia a la tensión, elongación, abrasión, etc., al compararlo con el correspondiente hule virgen, por ejemplo el hule de llanta para automóvil que requiere una especificación de 300 kg/cm^2 de resistencia a la tensión y una elongación de 550 a 650%, produci--

ría un regenerado que aproximadamente tendría las propiedades de 80 a 105 kg/cm² de resistencia a la tensión y de -- 300 a 400% de elongación.

En lo que respecta a las formulaciones en donde el regenerado se adicionaría en cantidades según lo requiera la calidad del producto, se hicieron las formulaciones en las cuales las cantidades de regenerado agregado fueron variadas y esto se hizo de acuerdo a la experiencia personal y del departamento de desarrollo de formulaciones de la compañía donde se hizo la parte práctica de la tesis.

Para tener la referencia de estas pruebas se comparó con una formulación a base de hule virgen 100%, es decir -- no se le agregó regenerado y se codificó con la letra T.

Para evaluar la proporción máxima de hule regenerado -- para fines de proyecto de reducción de costos se comparó -- esta referencia con dos formulaciones idénticas en todos -- sus parámetros de procesamiento, pruebas y composición, -- excepto la proporción de hule regenerado en la base elasto -- mérica. Denominándose con las letras D y E.

Las formulaciones fueron:

	T	D	E
SBR	80.0	80.0	80.0
Resina de alto estireno	20.0	20.0	20.0
Reogen	2.5	2.5	2.5
Oxido de Zinc	3.0	3.0	3.0
Agerite Stalite	1.0	1.0	1.0
Resina Prodín	10.0	10.0	10.0
Aceite de Proceso	2.5	2.5	2.5
Parafina	1.0	1.0	1.0
Caolín	90.5	90.5	90.5
Silene EF	40.0	40.0	40.0
MBTS	1.6	1.6	1.6
Metil Zimate	0.6	0.6	0.6
Azufre	2.1	2.1	2.1
Regenerado	-	28.0	40.0

Estas tres formulaciones se sometieron al tratamiento mecánico y posteriormente se vulcanizaron en moldes de placa a fin de obtener probetas para someterlas a las distin-

tas pruebas: tensión, elongación y dureza.

Los resultados obtenidos y las propiedades del vulcanizado observadas a 15 min. y 160°C (320°F) fueron:

EXPERIMENTO	PRUEBA FISICO - MECANICA	
	Resistencia a la tensión	1170 kg/cm ²
T	Elongación %	430
	Dureza Shore A	91
	Regenerado	35% de sobrecarga
D	Resistencia a la tensión	1110 kg/cm ²
	Elongación %	370
	Dureza Shore A	95
	Regenerado	50% de sobrecarga
	Resistencia a la tensión	1070 kg/cm ²
C	Elongación %	300
	Dureza Shore A	98

Al analizar los resultados de las tres formulaciones, se observó que las hechas con regenerado no se alejan mucho del que está hecho con hule virgen. Por lo anterior -- puedo asumir que cualquiera de las formulaciones con rege-

nerado se puede llevar a cabo, según las especificaciones que requiera el producto final, según éstas una sobrecarga de 50% pudiera ser excesiva ya que la elongación y dureza pudieran caer fuera de límites ya que mostraron el mayor detrimento.

Con esto cierro este tema tan interesante, pero poco explorado y se deja abierta la posibilidad de estudios más profundos con la finalidad de encontrar otros métodos de regeneración para mejorar las características físico - mecánicas del hule que se regenera en la actualidad, así como la optimización de una formulación preestablecida.

5 CONCLUSIONES

El método de regeneración desarrollado (3.2.1), tiene grandes posibilidades de aplicación, inmediata y a futuro, por ser un método rápido, barato y sencillo. Comparándolo con otros métodos de regeneración supera en algunas propiedades a otros regenerados, en las restantes es equivalente.

La realización a escala industrial de este proceso -- permitirá aprovechar en la medida que se utilice, los desperdicios industriales de hule y coadyuvará a reducir la contaminación en este renglón ecológico.

La pérdida de las propiedades del hule regenerado por este proceso es mínima, superando positivamente a las que se presentarían en un hule regenerado por otro método.

Este proceso no implica altos costos porque el equipo es el mismo usado durante un proceso de manufactura del hule.

El regenerado se puede utilizar combinándolo con formulaciones de hule virgen en las proporciones que se requieran según las especificaciones de los productos a manu

facturar.

Es factible esperar una proporción de carga del orden mínimo de 20% respecto a la base elastomérica con una certidumbre de obtener resultados satisfactorios de 100%, mediante las pruebas apropiadas la sobrecarga puede ser del orden de 40%.

Lo anterior expuesto, representa un ahorro para cualquier compañía en el uso de las materias primas. Además se puede evitar la acumulación de desperdicios industriales - que tarde ó temprano nos darán complicaciones.

Esta tesis es el resultado de los conocimientos adquiridos en la formación profesional, de una investigación bibliográfica, de la experimentación realizada y la experiencia profesional en este campo.

6 BIBLIOGRAFIA

- López Solís R.- "Los Hules Solprene en la Industria del calzado".- Negromex, S.A.- México, 1968.
- Dupont.- "Neoprene and Rubber Compounding".- Elastomer Chemicals Department.- Wilmington 98.- Delaware, U.S.A.
- Winspear G.G.- "The Vanderbilt Rubber Handbook".- R.T. Vanderbilt Co. Inc.- N.Y., 1958.
- El Dupont de Nemours & Co. (Inc.).- "Artículos Moldeados Industriales".- Elastomer Chemicals Department.- Wilmington 98.- Delaware, U.S.A.
- Ray A. Davis, Ignacio G. Arca.- "El Solprene".- Negromex, S.A.- México.
- Grupo Hulero Mexicano.- Negromex, S.A.- "Fórmulas y Datos -- Técnicos para la Industria Hulera".- México.
- Ing. Guillermo Ceballos.- "Selección de Plastificantes en diversos Elastómeros".- México, 1966.
- Olizer M. K.- "Anuario estadístico del mercado mexicano - 1979 - 80".- Ed Marynka.- México, 1981.
- Giral B.J., González P.S. y Montañó A.E.- "La Industria Química en México".- Redacta, S.A.- México, - 1978.
- A.N.I.Q.- "Anuario de la Industria Química de México" ANIQ.- México, 1982.
- Lebras J., Boucher M. M est thirion P.- "elements de Science et Technologie du caoutchouc".- Societé d'Édition Techniques Continentales.- París, 1960.
- Grupo Hulero Mexicano.- "Tecnología en Elastómeros".- México.