



300612
1
209
UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**APROVECHAMIENTO DE LOS DESECHOS
DE LATEX ESTIRENO BUTADIENO**

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTAN
ENRIQUE RECIO TEJADILLA
APOLINAR FUNTANET MARTINEZ

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1981



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 está 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.

I N D I C E :

| | | |
|---------|--|----|
| | Objetivos..... | 1 |
| CAP.I | Introducción (conocimiento del problema)..... | 6 |
| | 1) Historia del caucho sintético..... | 6 |
| | 2) Fisicoquímica del látex sintético..... | 13 |
| | 3) Proceso de producción del látex estireno butadieno..... | 19 |
| | 4) Propiedades físicas y químicas del látex SBR..... | 24 |
| | 5) Fase del proceso donde se genera el desecho..... | 25 |
| | 6) Propiedades de los desechos..... | 28 |
| CAP.II | Alternativas para la solución del problema..... | 30 |
| | a) Llantas para automóviles..... | 30 |
| | b) Suelas para calzado..... | 31 |
| | c) Otros bienes mecánicos..... | 32 |
| | d) Incineración..... | 33 |
| | e) Relleno sanitario..... | 35 |
| CAP.III | Desarrollo de la mejor alternativa.... | 39 |
| CAP.IV | Conclusiones y recomendaciones..... | 59 |
| | Anexo..... | 62 |
| | Bibliografía..... | 71 |

OBJETIVOS.

Debido a una industrialización creciente y una población siempre en aumento, la contaminación ambiental es hoy en día uno de los mas graves problemas a los que se haya enfrentado el hombre moderno.

La contaminación del aire, del agua y del suelo, y sus efectos en el medio ambiente, son temas de profunda inquietud y estudio en nuestra época. Los efectos que el hombre mismo padece, asi como las muertes masivas por enfermedades imputables directamente a la contaminación, han determinado el nacimiento de cierta conciencia social sobre los peligros - que entraña la degradación del medio y la preocupación por encontrar las armas mas eficaces para combatirla.

La contaminación tiene su origen en numerosas causas, y, si bien, puede decirse que siempre han existido, los niveles que alcanzan en la actualidad hacen peligrar la capacidad de la biósfera para soportar y propiciar la vida. Factores como la explosión demográfica, las tendencias multitudinarias de los asentamientos humanos en grandes urbes, las características técnicas de nuestras industrias y la multi

plicación de los medios de transporte, han hecho -- que la contaminación alcance en algunos casos proporciones alarmantes.

El término contaminación abarca todos estos aspectos y contra todos ellos tenemos el elemental deber de luchar, no solo por lo que respecta a lo que ya existe, sino también lo que se refiere a las existencias del futuro. A la luz de esta idea, es preciso pensar en una reorientación de las libertades y de una educación racional que reconozca el valor -- esencial de la cultura; es menester atacar prioritariamente, sin embargo, frentes inmediatos, por ejemplo la centralización industrial, la disposición inadecuada de los desechos sólidos y otros aspectos -- implicados en el desesperado afán del hombre actual por obtener su supervivencia a costa de la naturaleza.

El presente estudio se enfoca justamente hacia la -búsqueda de alternativas para solucionar un problema de desechos sólidos. Particularmente para la disposición de estos existen varios métodos como el relleno sanitario, la incineración y la conversión de dichos desperdicios.

A consecuencia de los daños originados por la contaminación, que han sido experimentados en primera -- instancia por los países de mayor industrialización (no por esto dejando de afectar al ambiente común) se han establecido reglas tanto a nivel internacional como a nivel nacional en casi todo el mundo tratando de frenar y regular las causas que originan - este mal.

Sobre el término contaminante, la Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental define: toda materia o substancia o sus combinaciones o compuestos, o derivados químicos y biológicos, tales como humos, polvos, gases, cenizas, bacterias, residuos y desperdicios y cualesquiera otros que al incorporarse o adicionarse al aire, agua o tierra, pueda alterar o modificar sus características naturales o las del ambiente; así como toda forma de -- energía como calor, radiactividad y ruidos que al - operar sobre, o en el aire, agua o tierra, altere - su estado normal.

Por otra parte, se entiende como contaminación la - presencia en el medio ambiente de uno o mas contaminantes, o cualquier combinación de ellos que perju-

diquen o molesten la vida, la salud y el bienestar humanos, la flora y la fauna, o degraden la calidad del aire, del agua, de la tierra, de los bienes o de los recursos de la nación en general o de los -- particulares.(10)

Basándose en lo anterior, las políticas industria-- les con respecto a la generación de contaminantes - han tenido que implementar sistemas para su disposi-- ción.

Por su parte Industrias Resistol, S. A. ha creado - su "Plan General de Desechos Sólidos", que siendo - parte de un plan global de ahorro de energía, es la base de esta tesis.

El objetivo que se busca es encontrar un uso a los desechos sólidos generados en el proceso de los lá-- tices estireno-butadieno. En el caso en el que no - se logre esto, se buscará la forma mas adecuada, -- desde el punto de vista técnico, de disponer de --- ellos, tomando en cuenta la implicación económica - de los diversos métodos.

Atendiendo a la filosofía de control de contamina-- ción, la primera opción de búsqueda es eliminando o minimizando la fuente de contaminación, un estudio

para reducir o evitar la generación de estos dese
chos cubrirfa, por si solo un extenso trabajo ex-
perimental de tesis. Industrias Resistol, S. A. -
trabaja continuamente en este aspecto, por lo que
solo se enfocará este trabajo a solucionar el pro
blema de aprovechar o disponer los desechos ya ge
nerados.

C A P I T U L O I

INTRODUCCION (CONOCIMIENTO DEL PROBLEMA)

1) Historia del caucho sintético.

Cristóbal Colón en su segundo viaje al nuevo mundo - encontró en Haití, que los indígenas jugaban con una pelota de resina elástica, la cual salía de la savia de ciertos árboles, misma que coagulaba al contacto del aire dejando un sólido elástico y pegajoso en -- ocasiones.

En 1615 se reportó que en México los indígenas usa-- ban la savia del árbol llamado "ule" para impermeabi-- lizar telas. A la substancia que obtenían de la sa-- via la denominaban "ulei".

En 1744, los sabios franceses La Condamine y Fres--- neau, que hacían mediciones del arco de meridiano a la altura del ecuador, hicieron diversas observacio-- nes científicas. Entre ellas estaba la de que los in-- dígenas del Amazonas extraían un líquido blanco, co-- mo la leche, mediante incisiones en la corteza de un árbol conocido como Hevea. Este líquido expuesto al aire oscurecía y solidificaba gradualmente. Los na-- tivos lo llamaban "ca-o-chu" que significa lloro de

la madera (caa=llorar, o-chu=madera).

Después de esto se propusieron diversos usos industriales para el "caucho", pero se encontraron varias dificultades por su inestabilidad química y mecánica. Los primeros productos del hule o caucho coagulado, no eran durables o estables ante los cambios del clima.

La búsqueda de mejoras en los procesos de utilización del hule sólido y de mejoras en la calidad de los productos, condujo al proceso de vulcanización, descubierto por Charles Goodyear en 1839, que consistía en cambiar notablemente las propiedades del hule natural, combinándolo con azufre y calentándolo. A diferencia del natural, el hule vulcanizado tiene gran fuerza tensil, es muy elástico, recupera su forma primitiva después de ser estirado y no se hace pegajoso con facilidad. Esto produjo una revolución tecnológica, y sentó las bases de la gran demanda mundial del hule natural.

Por otro lado, se encontraron medios de producir un látex muy estable y concentrado, que pudo ser usado industrialmente, sin pasar por la etapa sólida.

En 1875, Henry Wickhan contrabandeaó unas setenta mil

semillas de Hevea del alto Amazonas. Un buen número pudo sobrevivir al viaje a Inglaterra, a la germinación en Kew y al trasplante en Ceilán, con lo que comenzó la primera de las grandes plantaciones de caucho del Lejano Oriente. Con el tiempo, el Asia Sudoriental llegó a ser el principal productor (90%) de hule natural del mundo. (1)

La primera teoría importante sobre la química del hule se debió a Greville Williams, que en 1860, aisló, destilándolo del látex, un líquido claro al que llamó "isopreno". Esta substancia es una molécula de -- cinco átomos de carbono y ocho de hidrógeno; expuesta al aire formaba un líquido viscoso y luego una masa elástica y esponjosa que al arder olía como caucho quemado. La estrecha relación entre el isopreno y el caucho se vió aun mas en 1879, cuando Gustave Bouchardat polimerizó el isopreno con ácido clorhídrico y produjo un material como el caucho.

En 1882, el químico inglés W. Tilden confirmó los hallazgos de Bouchardat y reveló que el caucho no es mas que una versión gigantesca del isopreno.

En 1910, S. U. Lebedev, un químico ruso, partió del butadieno para obtener una molécula gigante. Como --

caucho sintético fué un fracaso, pero fué punto de partida para trabajar con substancias mas simples. Pronto se vió con claridad que el caucho es además de un material, un estado de la materia. Sus moléculas gigantes se caracterizan, no solo por su tamaño, sino por su estructura irregular. Esta estructura es lo que da su elasticidad al caucho.

Los alemanes, basados en las ideas de Bouchardat, trataron de producir un hule sintético, y lo lograron durante la primera guerra mundial, mediante la polimerización del 2,3-dimetilbutadieno. El hule obtenido fué llamado "metyl-rubber", si bien no progresó mucho por insuficiencia de propiedades físicas.

A mediados de los años veintes, los químicos ya contaban con una apreciable cantidad de conocimientos sobre la molécula de caucho pero les faltaba hallar el modo de fabricarla.

En 1925, el padre J. A. Nieuwland, de Notre Dame, logró hacer un pequeño polímero partiendo del acetileno.

En 1927, Alemania insistió de nuevo; su meta era la creación de un buen caucho para llantas. Su primer caucho, llamado BUNA (de butadieno y el símbolo químico

mico del sódio, empleado como catalizador) era evidentemente inferior al natural. Pero tras muchos experimentos, en 1928, dieron con un copolímero al que llamaron BUNA-S . Al butadieno le agregaron el estireno que había sido punto de partida diez años antes, del poliestireno, el primer gran éxito en plásticos del grupo Farben. Combinados estos dos derivados del petróleo formaron el primer sintético de múltiples aplicaciones que podía reemplazar económicamente al caucho en los neumáticos para automóviles.

Usando el polímero logrado en 1925 por Nieuwland, - los químicos de Du Pont produjeron una molécula que llamaron "cloropreno", porque su estructura es como la del isopreno, excepto en que un átomo de cloro -- sustituye a un grupo metilo. Polimerizando esta molécula obtuvieron el "neopreno", primer caucho sintético de los Estados Unidos de América, que fue introducido con éxito en 1931. Como sus átomos de cloro - lo hacían mas resistente que el caucho natural a los aceites, ácidos, agua, luz solar y a la oxidación, - el neopreno se ganó la inmediata preferencia sobre - el caucho natural en ciertos usos, pero resultaba de masiado caro para llantas.

Durante la segunda guerra mundial, en 1942, los EUA

apenas tenían unas cuantas fábricas de prueba para caucho sintético, cuando los japoneses se apoderaron de sus fuentes naturales de caucho en Asia. Además, los tipos de caucho que se producían tenían aplicaciones muy limitadas, no siendo ninguna su uso en llantas.

Todo esto aceleró la investigación que dió como resultado los GRS (Government Rubber Styrene), el nombre norteamericano del BUNA-S.

Posteriormente, y basados en los estudios hechos durante la guerra, se obtuvieron otros sintéticos como el caucho de silicio resistente al calor y al frío, el poliuretano, un caucho muy ajustable que puede adoptar la forma de una espuma ligerísima o bien la de una substancia dura como el marfil.

Quizá el triunfo final en la búsqueda del caucho sintético fue el poliisopreno, comercializado a fines de los años cincuentas. Este tiene las ventajas y desventajas del natural. Es casi el mismo producto creado por Bouchardat y Tilden en el siglo XIX. Ellos fracasaron porque no contaron con un catalizador moderno de polimerización con contenido de aluminio que es el que crea y controla el polímero estereo.

Karl Ziegler descubrió en 1953, los catalizadores estéricos, y Guilio Natta los usó en 1954 en los polímeros; ambos recibieron el Premio Nobel por sus descubrimientos.

TABLA I

| <u>FORMULA</u> | <u>NOMBRE DEL POLIMERO</u> |
|---|-------------------------------------|
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ | isopreno ó 2-metil-1,3-butadieno |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | butadieno |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | estireno |

Está claro que una copia exacta de la macro y micro estrutura del caucho natural es muy difícil que sea conseguida por el hombre en un futuro próximo. El caucho natural posee un peso molecular muy elevado con una estrutura notablemente uniforme, en el cual las unida--des de isopreno están acoplados por adición 1-4 en una formación regular de cabeza a cola y con la configura--ción CIS en torno de cada doble enlace.

Gracias a estructura tan regular, gran porcentaje de -moléculas se ordenan en una pauta cristalina por esti--ramiento y reforzadas internamente de esta forma dan a las masas de caucho gran resistencia a la tracción.(1)

2) Fisicoquímica del látex sintético.

El látex es una suspensión acuosa, o dispersión de - partículas microscópicas de polímero cargadas negativamente, que contiene, entre otros materiales, coloides protectores solubles en agua.

Los látices son una rama de la ciencia de los coloides, y como tal presentan propiedades y comportamientos bastante complicados.

Para obtener composiciones de látex homogéneas y estables es necesario que los aditivos no solubles en agua sean dispersados o emulsionados en partículas - de tamaño semejante a las partículas del látex. Esto impone ciertas limitaciones en los ingredientes de - la composición, puesto que tienen que ser materiales de fácil dispersión. A este respecto, las materias - solubles en agua son más ventajosas porque pueden -- ser añadidas directamente o en forma de solución a-- cuosa de fácil preparación.

Podríamos esquematizar a la composición del látex como sigue :

- esferas microscópicas del polímero
- medio acuoso
- agente espesante del medio acuoso

-agente tensoactivo (primario y secundario)

-electrolitos

-aditivos especiales

Como se verá en fabricación, primero se hace una emulsión de los monómeros mediante agentes tensoactivos. Es decir, se hace una suspensión de esferas de monó--
meros líquidos. A continuación se agrega un iniciador, que se introduce en las esferas de monómero y activa a éste, la temperatura acelera la reacción de polime--
rización del monómero. Las esferas de líquido gradualmente se van solidificando conservando la forma esfé--
rica, y al final solo quedan residuos de los monóme--
ros que se eliminan en diversas formas.

Lo importante es que según sea el iniciador, tempera--
tura y otras variables, se tendrán polímeros de alto
o bajo peso molecular, con alta o baja ramificación -
en la cadena.

Como se ha indicado anteriormente, las partículas de
látex están rodeadas de una carga eléctrica negativa,
llamada potencial electrocinético. Puesto que todas -
las cargas son del mismo signo, constituyen una fuer--
za estabilizadora que mantiene las partículas separa--
das por repulsión y evita la coalescencia y la coagu-

lación. Los iones positivos polivalentes neutralizan estas cargas negativas y permiten la coagulación. - Por consiguiente, las substancias que producen los iones Zn^{+2} , Mg^{+2} o Ca^{+2} en el agua no deben ser permitidas en las composiciones de látex que requieren estabilidad en su empleo. (2)

Alrededor de las esferas hay también una considerable cantidad de iones atrapados eléctricamente, así como moléculas de agua, en una pseudosolvatación.

Se forma un conjunto complejo, esferoidal, cuyo núcleo es la esferita del polímero. Las propiedades de estos esferoides difusos son básicas para el comportamiento del látex.

Generalmente, para aumentar la estabilidad mecánica y gravitacional, se espesa al medio de suspensión, - con algún agente de viscosidad, ya que esto reduce la velocidad de movimiento de los esferoides, impidiéndoles asentarse con rapidéz o coalescer en virtud de choques por excesiva velocidad de aproximación, pese a su carga eléctrica que tiende a separar los por repulsión.

El agente tensoactivo primario, es una molécula asimétrica liófila-liófoba, que ayuda a solvatar a subs

tancias que normalmente no son solvatables por el me
dio dispersante. Como tal actúan los jabones. Este -
agente se sitúa en la periferia de las esferas sus--
pendidas.

En ocasiones el agente primario puede ser no-iónico,
o aún catiónico, lo cual cambia ciertas propiedades
del látex.

El agente tensoactivo secundario, es aquel que se a-
grega generalmente cuando ya está hecha la suspen---
sión, o sea, cuando ya está introducido el primario.
En estas condiciones, el secundario, al bajar la ten
sión superficial del líquido, ayuda a estabilizar me
cánica y/o químicamente, ya que se reduce mas aún la
tendencia a coalescer de los esferoides.

Una cierta cantidad de electrolitos es la óptima pa-
ra estabilizar eléctricamente a la suspensión. Según
estudios de coloides, se mejora la simetría del cam-
po eléctrico. Un exceso de electrolitos, sobretodo -
de electrolitos bi- o tri-valentes, coagula la sus-
pensión.

Como se manejan sustancias orgánicas putrescibles,
se agregan agentes bactericidas o bacterostáticos. -
También se añaden aditivos coalescentes cuando se de

sea mejorar la formación de película por secado al aire, ya que éstos permiten que las esferitas de polímero se acerquen gradualmente, y su coalescencia sea uniforme. Esto se logra algunas veces por retención calculada de una parte del medio acuoso, durante un lapso dado. Tal es el efecto de algunos glicoles, que retienen la humedad.

Los agentes penetrantes, son aditivos (solventes incluidos, etc.) que permiten al polímero mojar o penetrar mejor al sustrato sobre el cual se forma la película.

Muchas mas cosas pueden hacerse con los látices para llenar necesidades específicas de secado, humectación, postpolimerización, etc. (3)

La teoría de Harkins sobre la polimerización de emulsiones, para monómeros insolubles en agua, como el butadieno y el estireno, supone que los nucleos del polímero comienzan a formarse casi exclusivamente en el monómero solubilizado dentro de las micelas de jabón, mas bien que en las gotas del monómero o en la fase acuosa.

El número de micelas, con un diámetro de 50 A, es muy grande comparado con el número de gotitas del -

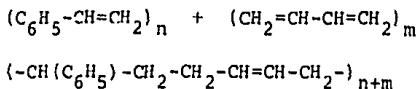
monómero, de diámetro superior a 10 mil A.

El iniciador, que está generalmente en la fase acuosa, genera radicales libres que son fácilmente capturados por las moléculas del monómero en las micelas.

En la fase inicial de la polimerización, los núcleos del polímero se inician en las micelas. No se forman indefinidamente nuevos núcleos del polímero, porque las micelas del jabón desaparecen gradualmente por adsorción en la superficie de los núcleos.

Por esta razón, en un estado relativamente temprano de la polimerización se llega a una conversión, después de la cual se forman muy pocas partículas nuevas, y la polimerización continúa por crecimiento de las partículas ya formadas, que son muy pequeñas (unos 200 A) si se comparan con las gotitas del monómero. Estas partículas del polímero absorben rápidamente el monómero libre, el cual se difunde desde las gotitas, y se convierten en partículas de monómero-polímero, en las que tiene lugar la mayor parte de la polimerización. (2)

REACCION:



3) Proceso de producción del látex estireno-butadieno.

a) Preparación de reactivos:

En esta etapa se preparan las soluciones necesarias de acuerdo al tipo de producto que se vaya a producir.

El butadieno se encuentra almacenado, en forma líquida, con ter-butyl-catecol (TBC) que funciona como inhibidor evitando su polimerización. Antes de llevarlo al reactor, se le debe eliminar el TBC pasándolo por una torre de adsorción de anillos raching con sosa que neutraliza al inhibidor. De aquí se pasa a una torre de lavado con agua para limpiarlo de la sosa que pueda arrastrar, eliminándose completamente el TBC y quedando listo para su uso.

Durante su almacenaje se forma algo del dímero de butadieno, pero no es un inhibidor serio. Otros inhibidores más potentes, como el 1,4-pentadieno y el ciclopentadieno se eliminan por el fabricante del -

butadieno.

Los fabricantes del estireno lo entregan con la pureza necesaria, e inhibido con el TBC. La pequeña cantidad que trae de esta substancia no interfiere en la polimerización y generalmente no se elimina, sino que se compensa con mayor cantidad de catalizador.

El jabón se prepara en un tanque agitado, mediante la saponificación de ácidos grasos por medio de una solución de sosa caustica. Se le adicionan los aditivos necesarios para llevar a cabo una saponificación total, así como los aditivos óptimos de reacción como pueden ser el regulador de pH y el regulador de la velocidad de reacción. Estos aditivos difieren para cada tipo de polimerización.

El catalizador se disuelve en agua y se verifica su porcentaje activo y el pH.

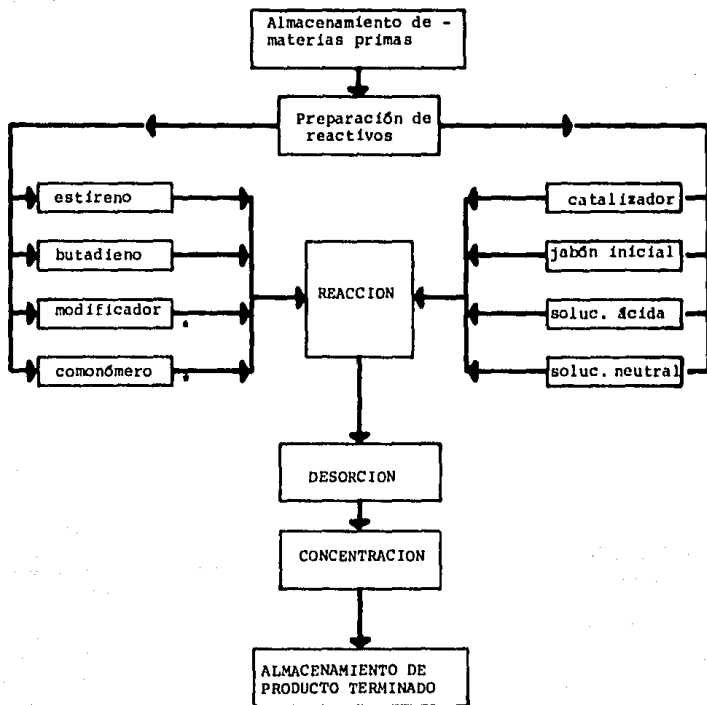
b) Carga del reactor:

Primero se carga el agua de sello del reactor. Se carga el jabón y el agua de lavado del tanque de jabón.

Se añade la cantidad de estireno necesaria. Se carga la solución del catalizador y el agua de lavado

DIAGRAMA I

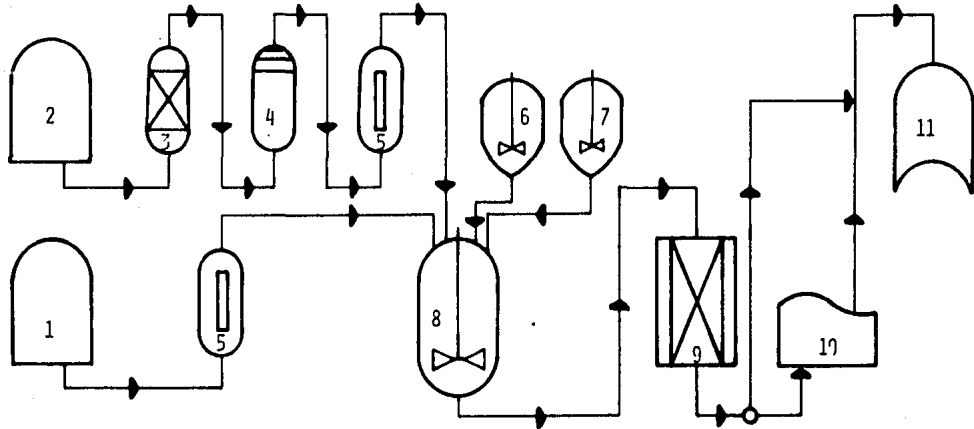
PROCESO DE FABRICACION - LATICES ESTIRENO-BUTADIENO



* En el caso de los látices modificados.

DIAGRAMA II

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA PRODUCCION DE LATEX ESTIRENO-BUTADIENO



- 1 Tanque almacenamiento estireno
- 2 Tanque almacenamiento butadieno
- 3 Torre de absorción
- 4 Torre de lavado
- 5 Tanques medidores
- 6 Tanque de preparación del jabón

- 7 Tanque de preparación del catalizador
- 8 reactor
- 9 destilador
- 10 concentrador
- 11 Tanque almacenamiento del látex

de su tanque.

Por último se agrega el butadieno ya preparado y --
cuantificado.

c) Reacción:

Una vez establecidas las condiciones de reacción se comienza a dar calor al sistema a través de la chaqueta del reactor.

Como la polimerización es exotérmica, una vez iniciada la reacción se controla la temperatura, que debe ser alrededor de los cincuenta grados contigra dos, por medio de agua de enfriamiento que circula por la chaqueta del reactor.

En puntos intermedios se verifica el avance de la --
reacción, determinando el contenido de sólidos y el porcentaje de conversión, para detectar cualquier --
desviación y tomar las medidas adecuadas para el ca
so.

Periódicamente se adiciona el regulador de peso molecular. Esto continúa hasta obtener la conversión óptima de polimerización, lo cual se alcanza alrede
dor del setenta por ciento.

d) Desorción y concentración:

Una vez terminada la reacción y venteados los reacto

res se transfiera el látex producto a los destiladores.

Aquí se recuperan los monómeros residuales, el butadieno por destilación a vacío y el estireno por arrastre de vapor, para dejar dentro de especificaciones al producto.

En algunos casos el producto se somete a un proceso de concentración, con el objeto de aumentar el contenido de sólidos. Así, el látex producto se envía a tanques de almacenamiento constituyendo el producto terminado.

4) Propiedades físicas y químicas del látex SBR.

Los látices son una dispersión estable de sustancias polimerizadas en un medio acuoso. El componente disperso del sistema consiste esencialmente en partículas esféricas de varios tamaños, del polímero, suspendidas en una fase continua, conteniendo emulsificantes o estabilizadores adecuados, los cuales le imparten características específicas al polímero. (2)

El grado elevado de insaturación de los látices de estireno-butadieno y polímeros similares, los hace sensibles al oxígeno, especialmente a grandes temperatu

turas y en presencia de luz, por lo que es necesario adicionarles antioxidantes a fin de incrementar su estabilidad al oxígeno.

Los látices estireno-butadieno, en condiciones especiales pueden ser ciclados, clorados, etc., para preparar derivados químicos de manera semejante a la empleada con el caucho natural, pero las reacciones son más difíciles de realizar y han tenido poca utilización en la industria.

En forma general esta familia de productos se clasifican en :

-básicos: conteniendo solo estireno y butadieno como monómeros.

-modificados, terpolímeros o carboxilados :
los cuales contienen en su composición molecular agentes químicos orientados a mejorar el comportamiento en sus aplicaciones finales.

La tabla II muestra las principales propiedades de estos productos.

5) Fase del proceso donde se genera el desecho.

Los datos estadísticos que a continuación se exponen fueron obtenidos de un muestreo en un lapso de diez

TABLA II

PROPIEDADES TÍPICAS DE LOS LÁTICES DE ESTIRENO Y BUTADIENO .

| POLIMERO | modificado | básico | básico |
|------------------------------|-------------|----------------------|--------------------------------|
| TIPO DE POLIMERIZACION | caliente(*) | caliente(*) | fría(*) |
| % DE SÓLIDOS TOTALES | 47.0 - 49.0 | 26.0 - 30.0 | 61.0 - 65.0 |
| % DE ESTIRENO COMBINADO | 50.0 - 54.0 | 22.5 - 24.5 | 23.0 - 27.0 |
| DENSIDAD RELATIVA (25°/25°c) | 1.02 | 0.99 | 0.99 |
| EMULSIFICANTE | aniónico | jabón ácido graso | jabón de brea y ácido graso |
| pH a 25°c | 8.0 - 9.0 | 9.8 - 10.8 | 10.0 - 10.8 |
| VISCOSIDAD: | | | |
| _ MOONEY (100°c) | 100.0 | 45.0 - 55.0 | 125.0 - 155.0 |
| - BROOKFIELD (25°c) ctps- | 400.0 | 10.0 | 25,000 max. |
| % MONOMERO RESIDUAL MAX. | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| TAMAÑO DE PARTICULA (°A) | 1,600 | 600 | 1,600 |

(*) caliente = 40-50 °c , fría = 5 °c

FUENTE : (3)

meses en la planta de resinas sintéticas de Indus----
trias Resistol, S. A. en Lerma, Estado de México.

Estos porcentajes engloban a la totalidad de los láti
ces estireno-butadieno producidos en esta planta, --
siendo diferentes físicamente, los desechos, únicament
e por el punto del proceso en donde se generan.

La formación de estos desperdicios a lo largo del proo
ceso, comienza en la reacción. En este punto los deseo
chos pueden ser de dos tipos:

-de la capa que se forma en la pared del reaco
tor.

-grumos en suspensión.

Ambos son debido a problemas de agitación, generalmeno
te estos se acentúan en las paredes del reactor.

Una vez terminada la reacción, el producto, antes de pao
sar a los destiladores, se mallea separándose de esta
forma los grumos contenidos en él. Estos representan
un 25 porciento de los desechos totales. Por otro lao
do, los desechos que quedan en la pared del reactor,
son del orden del 12 porciento sobre el total.

El siguiente punto del proceso en donde se generan deo
sechos es en los destiladores, siendo éste el mas sigo
nificativo de todos, contribuyendo con un 40 porcien-

to, entre natas formadas en la superficie del látex, y las incrustaciones formadas en sus paredes.

En algunos casos, después de la destilación, el producto requiere de un aumento en el porcentaje de sólidos, siendo necesario llevarlo al concentrador, en donde se genera el cinco por ciento del desecho, al incrustarse en las paredes de los cambiadores de calor. Finalmente el producto pasa a almacenamiento, quedando un residuo en los tanques que es retirado al darle mantenimiento; este desecho contribuye con el 18%.

6) Propiedades de los desechos.

Los desechos son sólidos de aspecto lechoso, generalmente húmedo. Un desecho recientemente sacado del sistema, contiene aproximadamente un treinta por ciento de humedad.

Una vez seco, presenta el aspecto de un hule color ocre claro, de olor característico, elástico y con una viscosidad Mooney entre 50 y 65, dependiendo del equipo en donde se generó el desecho.

Otra característica muy especial es la de que se desconoce su grado de polimerización, el cual puede ser

muy variable. (5)

Estos materiales de desecho son comunmente conocidos - en la industria como "grumos de desecho", y cubren un amplio rango de peso molecular que solamente puede ser estimado en base a la viscosidad y se encuentra cerca de 900,000. (5)

La composición exacta del grumo aún no es conocida, no obstante, probablemente, contiene copolímero de estireno y butadieno, poliestireno, polibutadieno y usualmente una buena cantidad de agua.

Estas cadenas se encuentran entrecruzadas, lo que le confiere sus propiedades de elasticidad, casi no soluble en benceno, tolueno, o cualquier solvente, o mezcla de éstos, que normalmente solubilizan un hule de estireno-butadieno.

Debe quedar muy claro que por ser un desecho, éstos no garantizan que sus propiedades físicoquímicas sean exactamente las mismas en todos los procesos, aunque el látex producto tenga las mismas características.

C A P I T U L O I I

-ALTERNATIVAS PARA LA SOLUCION DEL PROBLEMA.

De acuerdo con el objetivo de este trabajo, se buscará un uso a los desechos sólidos generados en el proceso de producción de los látices estireno-butadieno.

Tomando en cuenta que el desecho no puede, por sus características de sobrepolimerización, emulsionarse en agua para usarlo como látex, no puede considerarse como alternativa su regeneración a producto.

Por todo lo anterior las alternativas para la solución del problema se buscaran entre los usos principales de los hules sintéticos de estireno-butadieno los cuales son:

a) Llantas para automoviles.-

Este segmento absorbe cerca del 60 por ciento de la producción nacional de hules estireno-butadieno.

Los continuos avances tecnológicos en la industria automotriz, han hecho necesario que los productores de llantas ofrezcan productos de alta calidad y máxima seguridad. Esto ha ocasionado que

sean muy estrictos con sus materias primas, teniendo un fuerte control en la calidad de sus insumos importantes como los hules, requiriendo de ellos magníficas propiedades fisicoquímicas.

Teniendo en cuenta que las propiedades del desecho son medianas y variables, como se mencionó al final del capítulo anterior, este no cumple los requisitos de control de calidad, ya que sería riesgoso utilizar un desperdicio para la elaboración de un producto que necesita el máximo de seguridad como es el caso de estos bienes.

Además, el volumen disponible de los desechos es aproximadamente de una a dos toneladas mensuales, cantidad muy pobre en comparación con la requerida por los fabricantes de llantas.

Por todo esto se puede asegurar que la probabilidad de éxito en esta alternativa es muy remota.

b) Suelas para calzado.-

Este segmento consume el 15 por ciento aproximadamente de la producción nacional de hules estireno-butadieno, con un gran número de fabricantes de suelas sintéticas.

La calidad de estos bienes ocupa un rango muy am-

plio, por lo que el control de calidad depende de la formulación deseada. Debido a esto, el desecho podría ser utilizado para la fabricación de una suela de cualquier calidad, ya que al contrario de las llantas, la máxima seguridad no es necesaria.

Por otra parte el volumen ofertado es de consideración para algunos pequeños fabricantes.

Tomando en cuenta los puntos anteriores se considera que la alternativa de usar el desecho en la fabricación de suelas es viable, y que podría dar algunos beneficios económicos.

c) Otros bienes mecánicos.-

Este segmento se refiere a mangueras, arandelas, roldanas, bandas, empaques, juguetes, topes, guantes, tacones, tapones, pedales, etc., y ocupa cerca del 15 por ciento de la producción de hules estireno-butadieno del país.

Ya que en esta alternativa está contenida una amplia gama de productos, la calidad del hule estireno-butadieno requerido es muy variable dependiendo del bien que se desee manufacturar, en algunos casos, es necesario usar hules SBR muy es--

pecializados para resistir a ciertas sustancias químicas, como en algunas mangueras y empaques, o hules de bajas propiedades fisicoquímicas como en los to-- pes para cajones y muebles.

Para conocer a que tipo de bienes mecánicos se debe encausar el desecho es necesario realizar un estudio de cada una de las cualidades requeridas por cada -- producto. Aunado a esto, la participación en el mercado de hules SBR de cada uno de estos bienes es muy baja, por lo que la relacion costo/beneficio puede - ser muy alta.

Por todo lo anterior, esta alternativa se ve muy pobre, ya que las posibilidades de éxito o fracaso de penderán del producto que se escoja para la sustitución del SBR por el desecho.

Otras alternativas para disponer del desecho, son:

d) Incineración.-

La incineración de desechos tiene dos muy importantes ventajas sobre cualquier otro método de disposición de éstos. Primero, reduce el volumen del desecho considerablemente, y segundo, solo quedan cenizas estériles.

Donde la cantidad de estos residuos lo justifica, -

esto puede aprovecharse para la generación de energía, siendo ésto una tercera ventaja importante.

Otras ventajas que presenta:

-requiere poco espacio de terreno en comparación con cualquier otra alternativa.

-los incineradores pueden colocarse cerca de las áreas de servicio, así como de los puntos donde se genera el desecho.

-los incineradores pueden quemar prácticamente -- cualquier clase de basura. (7)

Por otro lado se tienen problemas de contaminación ambiental con la quema de hules de cualquier tipo. Una forma de evitarla sería la utilización de un incinerador especial que realice la quema de éstos en forma total, y tenga equipos anticontaminantes para los gases de combustión. Esto en conjunto requiere de una alta inversión inicial por la compra e instalación del equipo, además los costos de operación, mantenimiento y reparación pueden ser muy elevados debido a las temperaturas requeridas para el quemado que ocasionan un rápido deterioro del equipo.

La incineración no es un método de completa disposición de desechos. Las cenizas deben ser dispuestas --

por otros métodos como el relleno sanitario, descarga, o degradación bioquímica. (8)

La única utilidad importante de esta alternativa sería la generación de vapor de proceso, pero debido a la errática generación de estos desperdicios solo sería posible utilizarlos para el calentamiento de agua ocupada en baños de oficinas, donde estos volúmenes de desechos son importantes.

e) Relleno sanitario.-

Consiste en la eliminación de los desechos apisonándolos para que ocupen el menor espacio posible y cubriéndolos con tierra en forma económica e higiénica.

Para diseñar correctamente y escoger el lugar más adecuado para la construcción de éste, es muy importante conocer a fondo el proceso mediante el cual se lleva a cabo la descomposición de los desperdicios. Estos se degradan química y biológicamente produciendo sólidos, líquidos y gases.

Los productos líquidos de dicha degradación, por ejemplo ácidos orgánicos, incrementan la actividad química en el relleno.

Dado que los desechos forman normalmente una masa heterogénea, así como otros factores variables y difi-

les de controlar, no es posible predecir con exactitud las cantidades de contaminantes ni su velocidad de producción si no se realizan estudios profundos -- del fenómeno.

Es muy importante conocer la composición del lixiviado (formado por las filtraciones de agua) para poder determinar sus posibles efectos en las corrientes superficiales y subterráneas; esta determinación debe -- hacerse lo mas completa posible e identificando la -- presencia de varios iones, metales, sales y pH.

Es de suponerse que la cantidad de contaminantes disminuirá con el tiempo, pero solo con una mejor investigación se podrá precisar mas adecuadamente este fenómeno.

La forma mas fácil de controlar la producción del -- lixiviado, y por lo tanto la contaminación ambiental, es previniendo la entrada de agua al relleno.

En toda degradación de desechos sólidos se presenta -- una formación de gases, principalmente metano y dióxido de carbono. Es importante considerarlos, ya que el metano es explosivo e inflamable cuando se halla mezclado con oxígeno en ciertas proporciones; el dióxido de carbono puede mineralizar las aguas subterráneas --

al disolverse y formar ácido carbónico.(9)

Con esta alternativa no se lograría ninguna compensación de los gastos, los cuales, como puede apreciarse por la cantidad de estudios y equipos necesarios para llevarla a cabo, serían relativamente altos.

Es importante señalar que ya Industrias Resistol, S. A. dispuso de los desechos por este método, presentándose el siguiente problema : estando los desechos enterrados, y debido a su degradación bio--química, se formaron ciertos productos flamables - que provocaron el incendio de estos desperdicios. Una dificultad mas, es que por las características físicas de estos desperdicios, el terreno no queda firme, imposibilitando cualquier futura urbaniza--ción del lugar.

A continuación se ordenan las alternativas tomando en cuenta los beneficios que se pudieran obtener y la --probabilidad de éxito:

1-suelas

2-otros bienes mecánicos

3-incineración

4-relleno sanitario

5-llantas para automóviles.

En el capítulo siguiente se analiza la mejor alternativa.

C A P I T U L O I I I

-DESARROLLO DE LA MEJOR ALTERNATIVA.

Suelas para zapatos:

El hule estireno-butadieno es el de mayor uso en la fabricación de suelas para calzado. Considerando las propiedades físicas del desecho, éste se utilizará en la formulación de una suela de mediana calidad, destinada a aquellos productos que así la requieran.

Con el fin de obtener resultados comparativos se formulará la suela comercial, la cual fungirá como estándar. Sobre esta misma formulación se substituirá parcialmente el hule SBR comercial por el desecho.

Para la manufactura de las suelas se utilizaron los siguientes equipos que se describen brevemente.

-Molino de dos rodillos Schwabenthan con capacidad para 4 kilogramos, presión variable entre los rodillos, y sistema de extracción de gases y polvos. La temperatura es controlada por un sistema independiente a base de aceite para cada rodillo.

-Reómetro Monsanto de disco oscilatorio con graficador (tiempo contra esfuerzo). Trabaja a temperatura de --ciento setenta °c y presión de 50lb/plg². Sin precalen

tamiento; tiempo 30 minutos; 100 ciclos por minuto; --
función variable; arco de 3° y dado micro.

-Prensa de vulcanizado con presión variable y temperatura de 170°C.

PARTE EXPERIMENTAL:

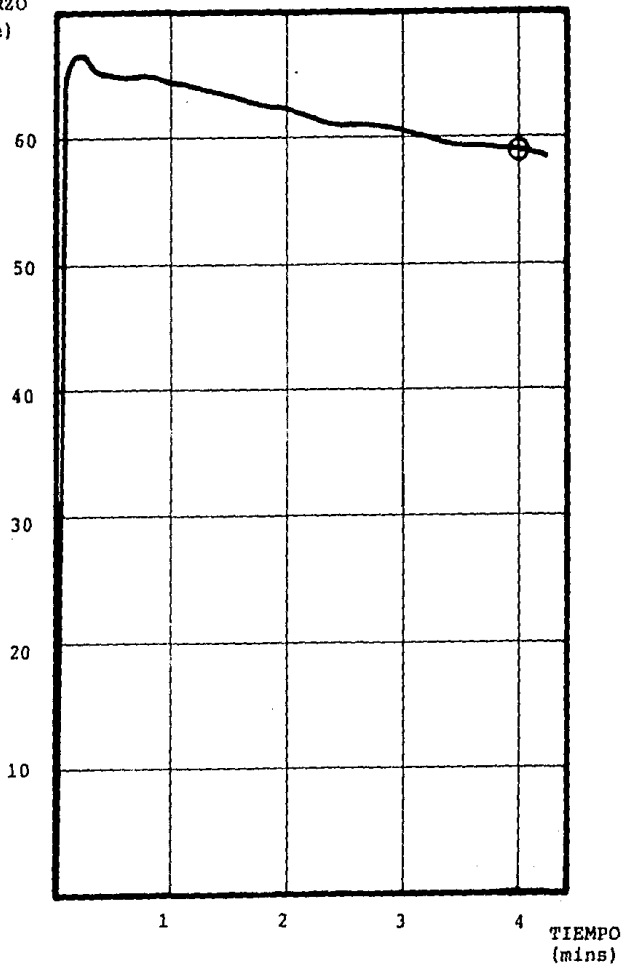
Primero se secó una muestra de 850 gramos del desecho a 100°C en el molino, etiquetándola como "muestra 1". Una vez seca, se colocó una muestra en el viscosímetro Mooney de donde se obtuvo la figura II-1, en esta se puede leer una viscosidad Mooney de 59.5.

El objeto de determinar esta viscosidad se debe a que las demás propiedades de los hules están íntimamente relacionadas a ella, por lo que este dato nos da una idea aproximada de las demás características del hule. Como la viscosidad Mooney de los hules SBR usados en la suela estandar es de 46-56, se trabajó también -- con muestras del desecho a los que se les redujo la viscosidad por medios químicos. Para este fin se utilizó un plastificante y un ablandador. (5)

Un plastificante es esencialmente un líquido no volátil o un sólido de bajo punto de fusión, usados para modificar las propiedades de los polímeros. Los plastificantes dan a los polímeros propiedades tan deseables como flexibilidad y flujo (facilidad de procesabilidad)

VISCOSIDAD - MOONEY - MUESTRA 1

ESFUERZO
(indice)



Las moléculas del plastificante se mezclan en el polímero separando las moléculas de éste, y debilitando la fuerza de las uniones de Van Der Waals. El primer resultado es que la mezcla de polímero-plastificante se hace mas flexible. La composición es un sistema dinámico en el cual las moléculas de plastificante varían la moldeabilidad del polímero.

Como ablandador se utilizó el ácido sulfámico o ácido amido-sulfónico, que es el mas utilizado para ablandar el hule natural y algunos sintéticos, además de ser el que mas información se tiene. (2 y 6)

Como plastificante se utilizó una parafina clorada en un setenta por ciento (Cereclor 70). Esta ha sido utilizada ampliamente en plásticos y resinas sintéticas. (2) Con el fin de observar los cambios que se registran en las propiedades de la suela al modificar el desecho -- con las substancias antes mencionadas, se hicieron varias pruebas, cambiando en cada una de ellas las cantidades de reactivos (cera y ácido sulfámico). Estas cantidades se registran en la tabla III.

A continuación se describe el método utilizado para abatir el peso molecular del desecho, y de esta manera reducir la viscosidad de la muestra.

- 1.-En el molino de dos rodillos se coloca una muestra de 500 gr de desecho húmedo con una temperatura en los rodillos de 200 °F (93.3°C) aproximadamente.
- 2.-Se agrega la parafina clorada (2.5 a 10 % en relación al peso del desecho húmedo) mientras aún contenga agua el desecho; ésta mantiene las partículas unidas a los rodillos. La temperatura en este punto debe de aumentarse hasta sobrepasar los 212°F (100°C), que es el punto de fusión de la parafina, en donde comienza a liberar cloro, el cual reacciona con los componentes estireno que contenga el desecho iniciándose una reducción en el peso molecular. Se continúa hasta que el estireno presente en el desecho no puede absorber más cloro liberado y éste se desprenda a la atmósfera.
- 3.-Después de esto, ya un 90 por ciento del agua que contenía inicialmente el desecho se ha evaporado. Se agrega, entonces, el ácido sulfámico a la mezcla (0.1 a 5 % en relación al peso del desecho húmedo), el cual reacciona con el butadieno. Se lleva a cabo a una temperatura que puede fluctuar entre 260° y 300°F (126 a 148 °C).
- 4.-Después de trabajar la mezcla de desecho y reactivos a las condiciones antes mencionadas. debe de encontrarse

se un copolímero de menor peso molecular, el cual contendrá aproximadamente 55 % de estireno y 45 % de butadieno. (5)

TABLA III
CANTIDADES Y CONDICIONES DE OPERACION

| | unidad | MUESTRA | | | | |
|----------------------------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 (b) | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1-Peso del desecho | gr | 350.0 | 500.0 | 500.0 | 500.0 | 500.0 |
| 2-Cera clorada | gr | - | 12.5 | 12.5 | 20.0 | 12.5 |
| | % (a) | - | 2.5 | 2.5 | 4.0 | 2.5 |
| 3-Acido sulfónico | gr | - | 1.0 | 2.5 | 2.5 | 10.0 |
| | % (a) | - | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 2.0 |
| 4-Temp. inicial | °c | 100.0 | 95.0 | 100.0 | 100.0 | 104.0 |
| 5-Temp. c/cera | °c | - | 106.0 | 105.0 | 103.0 | 105.0 |
| 6-Temp. c/ácido | °c | - | 116.0 | 120.0 | 120.0 | 116.0 |
| 7-Temp. final | °c | 100.0 | 120.0 | 130.0 | 130.0 | 130.0 |
| 8-Tiemp.al agregar cera | mins. | - | 7 | 6 | 5 | 2 |
| 9- Tiemp. al agregar ácido | mins. | - | 18 | 18 | 12 | 11 |
| 10-Tiempo total. | mins. | 14 | 34 | 50 | 26 | 29 |

(a) por ciento correspondiente al peso del desecho húmedo

(b) a la muestra 1 no se le adicionaron reactivos.

Como el objeto de adicionar reactivos (cera y ácido) - era solamente para disminuir la viscosidad del desecho no se explica la probable relación que exista entre es

tas variables (tiempo, cera, ácido, temperatura), para lo cual se hubiera requerido múltiples combinaciones - con el subsecuente aumento en costo.

Una vez obtenidas las cinco muestras, las pruebas que se les practicaron en el viscosímetro dieron los siguientes resultados :

TABLA IV
VISCOSIDADES MOONEY DE LAS MUESTRAS
DE DESECHOS.

| <u>MUESTRA NUM.</u> | <u>VISCOSIDAD MOONEY</u> | <u>FIGURA</u> |
|-------------------------|------------------------------|---------------|
| 1 | 59.5 | III-1 |
| 2 | 34.7 | III-2 |
| 3 | 16.0 | III-3 |
| 4 | 33.0 | III-4 |
| 5 | 25.0 | III-5 |

Los valores de viscosidad Mooney demuestran que si se abatió el peso molecular del desecho, gracias a la adición de los aditivos, lográndose un amplio rango de viscosidades. El siguiente paso es la elaboración de las suelas de mediana calidad.

figura III-2
VISCOSIDAD MOONEY - MUESTRA 2

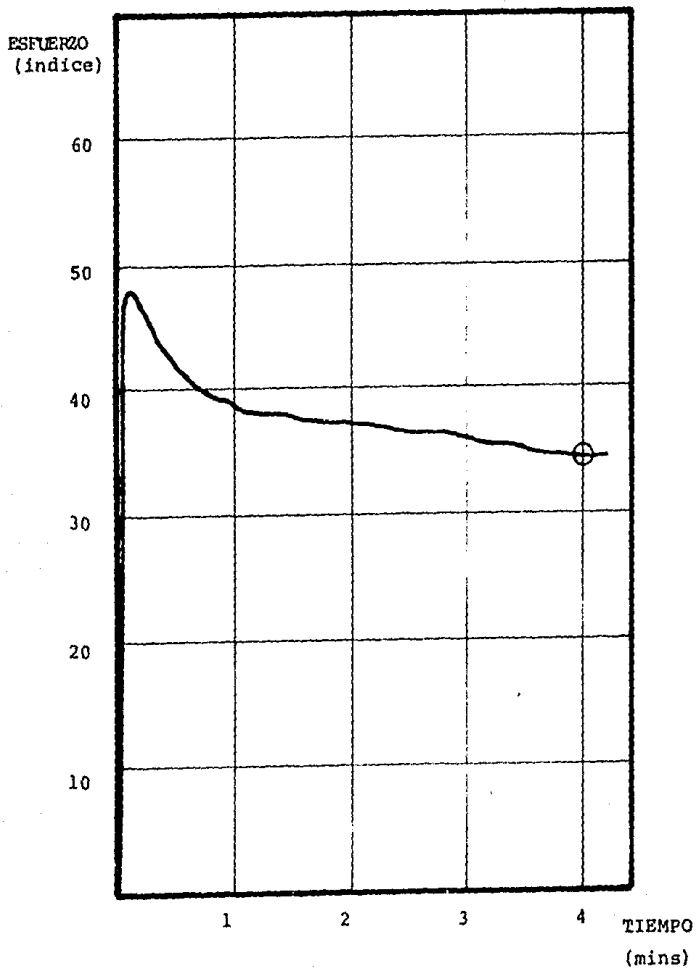


figura III-3

VISCOSIDAD MOONEY - MUESTRA 3

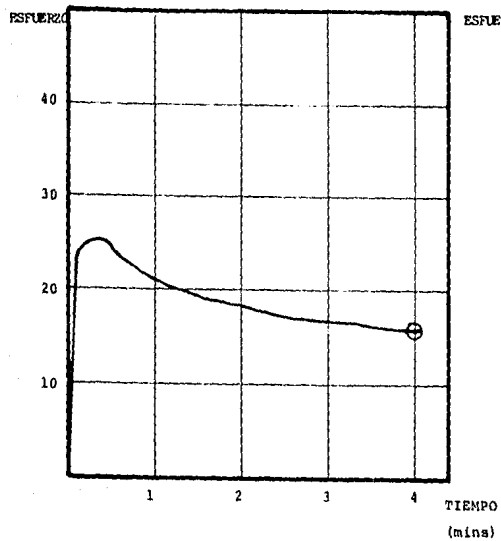


figura III-4

VISCOSIDAD MOONEY - MUESTRA 4

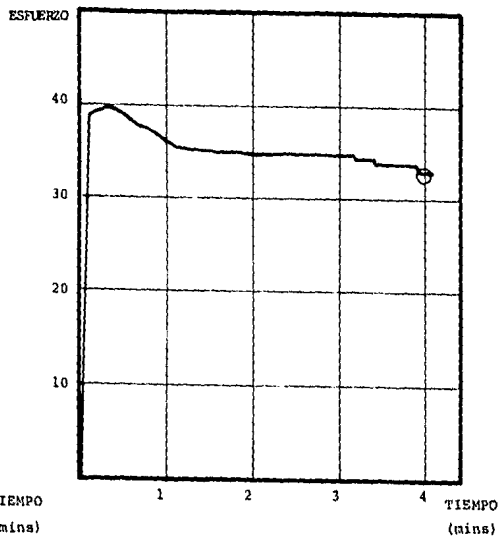
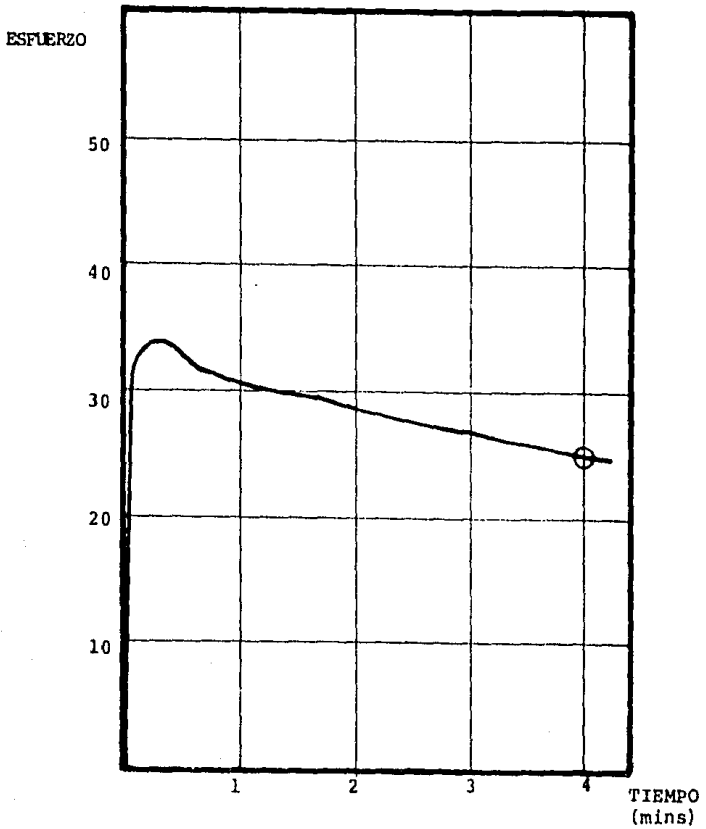


figura III-5
VISCOSIDAD MOONEY - MUESTRA 5



METODO PARA LA FORMULACION, A NIVEL LABORATORIO, DE UNA
SUELA COMERCIAL DE MEDIANA CALIDAD:

tiempo

| mins. | procedimiento |
|-------|--|
| 0 | Se fija la temperatura de los rodillos del - molino a 50°C. En el molino trabajando se co- loca el hule estireno-butadieno (S-1204). |
| 1 | Se agregan los hules acompañantes: -un copolímero de estireno-butadieno (S-375) en una proporción de 25/75 con agente nafté- nico, el cual admite una mayor cantidad de - cargas que los otros hules sintéticos. |
| 2 | -una resina, también de estireno-butadieno - (H-1900), que contiene un ochenta y cinco -- por ciento de butadieno. |
| 4 | Se agrega ácido esteárico como agente suavi- zante, lo que da al hule una mejor sensación al tacto. |
| 6 | Se agrega un silicato precipitado (ultra-21) como agente abrasivo, el que se utiliza para impartir a la suela una alta resistencia a - la abrasión; y ácido nafténico como plastificante. |
| 12 | Se agrega caolín como ampliador; su presencia afecta |

la calidad del hule demeritándolo, pero mejora considerablemente su economía dándole volumen, peso y dureza. Y brea como ayuda de proceso.

- 16 Se agrega BHT como agente antioxidante el que prolonga la vida útil de la suela, dotándola de resistencia a los cambios químicos provocados por la luz y el oxígeno.
- 18 Se agrega óxido de zinc como agente reforzante para dar mayor tenacidad y elasticidad al hule vulcanizado.
- 20 Se agrega Pluracol (E-4000) que es un glicol utilizado como carga-activador.
- 22 Se agregan los aceleradores MBT (mercaptobenzotiazolato) y DPG que tienen gran importancia técnica y económica, ya que reducen considerablemente el tiempo de vulcanización y la temperatura de trabajo.
- 25 Se agrega azufre como agente vulcanizante.
- 26 Por último se remoldea durante un minuto esta formulación, pasándola siempre en el mismo sentido a través de los rodillos, cuya separación es de dos milímetros, con lo

cual se logra una orientación de las cadenas. Con esto se obtiene la formulación en forma de lona con un espesor de dos milímetros; se marca con lápiz graso la orientación que se le dió en el remoldeo. Esto es muy importante para las pruebas que se le harán ya vulcanizado.

El procedimiento se repite cinco veces, substituyendo el 50 por ciento del hule estireno-butadieno (s-1204) - por cada una de las cinco "muestras" obtenidas anteriormente. Con esto se obtienen seis "formulaciones", una de la suela comercial, indicada como "formulación N", y cinco de los desechos, indicadas a su vez con el número de su respectiva "muestra".

La Tabla V muestra las cantidades usadas de materias primas para cada "formulación".

El siguiente paso es la vulcanización de éstas. Básicamente los procesos químicos utilizados para obtener artículos de hule vulcanizados consisten en hacer reaccionar el hule crudo con azufre o con sus compuestos como el cloruro de azufre. Esta combinación se efectúa en caliente usando compuestos químicos a determinadas temperaturas.

TABLA V

FORMULACIONES.
(gramos)

| MATERIAS PRIMAS | FORMULACION | |
|-----------------|-------------|--------|
| | N(*) | 1 - 5 |
| hule S-1204 | 50.00 | 25.00 |
| hule S-375 | 68.75 | 68.75 |
| hule de desecho | - | 25.00 |
| hule H-1900 | 30.00 | 30.00 |
| ácido esteárico | 2.00 | 2.00 |
| ultra-21 | 50.00 | 50.00 |
| ácido nafténico | 12.00 | 12.00 |
| caolín | 100.00 | 100.00 |
| brea | 10.00 | 10.00 |
| BHT | 1.50 | 1.50 |
| Óxido de zinc | 5.00 | 5.00 |
| pluracol | 3.50 | 3.50 |
| MBT | 1.75 | 1.75 |
| DBG | 1.25 | 1.25 |
| azufre | 2.75 | 2.75 |
| TOTAL : | 338.50 | 338.50 |

(*) "formulación N" no contiene hule de desecho.

El hule vulcanizado cambia la plasticidad por la elasticidad. Mientras el hule crudo es pegajoso y se disuelve fácilmente en los solventes orgánicos, el hule vulcanizado mantiene su forma, no siendo pegajoso, y con el contacto de los solventes mencionados aumenta el volumen haciéndose mas blando pero sin disolverse. La vulcanización tiene una amplia gama de grados por lo que es necesario determinar el tiempo óptimo para cada una de las formulaciones. Para esto es necesario poner cada una de las formulaciones en el reómetro, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla VI.(11)

TABLA VI

RESULTADOS DE LAS REOMETRIAS.

| concepto | FORMULACIONES | | | | | |
|-----------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| esfuerzo mínimo | 17.00 | 18.60 | 17.20 | 16.50 | 16.90 | 17.40 |
| esfuerzo máximo | 62.70 | 62.70 | 61.40 | 60.10 | 59.50 | 61.10 |
| tiempo + 1 | 0.92 | 0.88 | 0.92 | 0.92 | 0.92 | 0.92 |
| tiempo + 4 | 1.17 | 1.13 | 1.25 | 1.17 | 1.20 | 1.15 |
| tiempo al 90% | 7.58 | 7.75 | 10.17 | 10.12 | 9.12 | 10.55 |
| FIGURA | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 |

De las 6 formulaciones obtenemos dos tipos de probetas, unas de dos milímetros de espesor, vulcanizadas al tiempo óptimo, que se utilizarán para las pruebas de tensión, módulo, elongación, desgarré y densidad, y otras de 6 milímetros de espesor que toman cinco minutos mas para vulcanizarse, y que serán usadas en las pruebas de dureza, rotura a la flexión, abrasión y resistencia.

Las dimensiones de las probetas son de acuerdo a estándares marcados por los equipos.

A continuación se describen estas pruebas, así como la propiedad que indican.

-Tensión: esta prueba indica las condiciones a las cuales un polímero se deformará definitivamente o se romperá al aplicarle una fuerza de tensión.

La prueba se hace, generalmente, alargando un espécimen, a rapidéz constante, y midiendo simultáneamente la fuerza en el espécimen.

La prueba es constante hasta que la probeta se rompe.

-Elongación: el término elongación es exactamente equivalente a la deformación unitaria. Este valor se

dá generalmente en por ciento y se determina de la misma forma en que se determina la prueba de resistencia a la tensión, y por lo tanto, habrá un valor de elongación al límite de elasticidad y un valor de elongación a la ruptura, e indican que tanto se deformó el material en su límite de elasticidad y al romperse.

-Módulo de elasticidad: esta prueba caracteriza por sí solo el grado de rigidez de un material. Se calcula dividiendo el esfuerzo aplicado, que es la fuerza por unidad de área, entre la deformación unitaria. El esfuerzo puede ser de tensión, de compresión o cortante.

-Desgarre: esta prueba indica las condiciones a las cuales un polímero se desgarra al aplicarle una fuerza.

-Dureza : las diferentes pruebas de impacto tienden a medir la capacidad que tiene un material para absorber una energía provocada por un golpe o impacto. La resistencia al impacto nos dará por tanto la energía necesaria para provocar rotura en una pieza dada.

Se han desarrollado diferentes métodos cuyo uso dependerá del tipo de aplicación a que están sujetos los materiales y/o al objetivo de la prueba (comparativa o caracterizante). Por lo tanto, esta propiedad se mide en unidades que dependen del aparato (durómetro) que se emplee.

-Flexión: para esta parte se aplican las mismas bases que se utilizaron en tensión, pero aplicando esfuerzos en flexión. Es importante tomar en cuenta que un producto al flexionar tenga esfuerzos a la tensión y a la compresión. La resistencia a la flexión se reporta como porcentaje de abertura (rotura : no rotura).

-Densidad: nos indica la relación entre el peso del polímero y el de igual volumen de agua.

-Abrasión: esta prueba nos da como resultado la resistencia que opone un polímero a ser friccionado.

Sus unidades dependerán del aparato utilizado.

Los resultados obtenidos en estas pruebas se pueden observar en la Tabla VII; y su interpretación en el capítulo siguiente.

TABLA VII

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.

| PROPIEDAD | UNIDAD | FORMULACION. | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| módulo | % | 620 | 650 | 660 | 640 | 650 | 660 |
| tensión | lb/plg ² | 1220 | 1260 | 1140 | 1105 | 1200 | 1085 |
| elongación | % | 620 | 600 | 570 | 570 | 590 | 560 |
| desgarre | lb/plg | 208 | 206 | 207 | 206 | 194 | 207 |
| dureza Shore | °shore | 66 | 67 | 68 | 69 | 69 | 69 |
| densidad | g/cm ³ | 1.326 | 1.335 | 1.342 | 1.336 | 1.333 | 1.333 |
| abertura (10 ⁵ flexs.) | % | 70 | 60 | 80 | 50 | 70 | 30 |
| abrasión NBS | % | 42 | 36 | 38 | 37 | 41 | 38 |

C A P I T U L O I V

-CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Se observan los siguientes cambios de las formulaciones numeradas del uno al cinco, contra la formulación marca da como "N":

-Módulo: todas las formulaciones presentan mayor módulo entre un 20 y un 40 por ciento, comparadas contra la sue la comercial. (positivo)

-Tensión: excepto la formulación número uno, la cual es tá un 3 por ciento arriba, todas las demás se encuentran con valores menores a la formulación N. (negativo)

-Elongación: las cinco formulaciones presentan una de-- formación menor a la comercial. (negativo)

-Desgarre: excepto la suela número cuatro, las demás -- tienen valores cercanos a la normal "N". (positivo)

-Densidad: Todas las suelas presentan mayor densidad -- que la suela marcada como "formulación N". (positivo)

-Abertura: después de 100,000 flexiones, solo la segun-- da formulación presenta un valor superior al de la co-- mercial. (positivo)

-Abrasión: todas las suelas presentan un menor desgaste a la abrasión que la formulación N. (positivo)

La Tabla VIII muestra en forma comparativa, las variaciones que sufrieron las cinco formulaciones numeradas contra la formulación N (suela comercial).

TABLA VIII
COMPARACION ENTRE LAS SUELAS.

(8)

| PROPIEDAD | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| módulo | + 4.8 | + 6.5 | + 3.2 | + 4.8 | + 6.5 |
| tensión | + 3.3 | - 6.4 | - 9.4 | - 1.6 | -11.1 |
| elongación | - 3.2 | - 8.1 | - 8.1 | - 4.8 | - 9.7 |
| desgarre | - 1.0 | - 0.5 | - 1.0 | - 6.7 | - 0.5 |
| dureza | + 1.5 | + 3.0 | + 4.5 | + 4.5 | + 4.5 |
| densidad | + 0.7 | + 1.2 | + 0.8 | + 0.5 | + 0.5 |
| abertura | +14.3 | -14.3 | +28.6 | 0.0 | +57.1 |
| abrasión | +14.3 | + 9.5 | +11.9 | + 2.4 | + 9.5 |

(+) ventaja sobre la suela comercial

(-) desventaja.

Como puede apreciarse en la tabla anterior, todas las formulaciones presentan propiedades muy parecidas a las que registra la suela comercial. La formulación 1 está en desventaja contra ésta última en las pruebas de elongación, desgarre,

Aventajándola en todas las demás, principalmente en las mas importantes como son la abrasión y abertura a cien mil flexiones.

De las cinco formulaciones numeradas, la número 1, aventaja a las restantes, ya que el hule de desecho utilizado no lleva ni el plastificante (cera clorada) ni el ablandador (ácido sulfámico), lo que reduce el costo de la suela final.

El hule S-1204 tiene un costo aproximado de veinte pesos el kilogramo mas el costo del flete, mientras que el hule de desecho solo tendría el costo de la mano de obra que requiere su recolección, lo que se estima insignificante dado los volúmenes manejados, mas el flete.

Las pequeñas diferencias que presentan las cinco formulaciones contra las propiedades requeridas para una suela de mediana calidad, podrían minimizarse sustituyendo una proporción menor al cincuenta -

por ciento, como se realizó en este trabajo, el hule generalmente usado por los fabricantes.

Después de haber experimentado con la alternativa mas viable, según el análisis planteado en el capítulo segundo, observamos que los resultados obtenidos en suelas para zapatos son satisfactorios, y -- que por lo tanto el desecho de latex estireno butadieno puede ser utilizado substituyendo a un hule comercial, obteniendo productos de tan buena o mayor calidad que los obtenidos con los hules sintéticos.

Es muy probable que estos desechos sean aplicables en muchos otros productos de hule estireno butadieno, pero sería tema de otro estudio experimental como el expuesto en esta tesis.

Por lo anterior, se puede concluir que el objetivo marcado al inicio de este trabajo se cumple plenamente, lo que significa un uso económico de los hules de desecho generados en el proceso de producción de los látices de estireno-butadieno, y la eliminación de un agente contaminante del medio ambiente.

A N E X O .

EXPLICACION DE LAS GRAFICAS DE REOMETRIA:

Como el resultado que se busca es el tiempo óptimo de vulcanizado, el eje de esfuerzo está indexado, ya que solo se necesitan valores incrementales.

El valor del esfuerzo mínimo (θ_m) se obtiene del punto - mínimo de la curva (ver figura A-0), el esfuerzo máximo (θ_M) es el valor al que llega la curva después de 30 - minutos.

El tiempo mas uno ($\theta+1$) se localiza, al avanzar con la curva a partir de θ_m , un punto en el eje de las absi--sas. El tiempo mas cuatro ($\theta+4$) al avanzar cuatro puntos en este eje. El lapso entre estos dos puntos es el tiempo inicial de quemado ($Tq 1$) :

$$Tq 1 = (\theta + 4) - (\theta + 1)$$

El tiempo al noventa por ciento ($\theta 90\%$) es el tiempo óptimo de vulcanización, y se calcula con la siguiente - fórmula :

$$\theta 90\% = 0.9 * (\theta_M - \theta_m) + \theta_m$$

Se transporta este valor al eje de esfuerzo y se localiza su correspondiente valor en tiempo. Para efectos prácticos se redondea a minutos.

figura A-0

INTERPRETACION DE LAS GRAFICAS DE REOMETRIA.

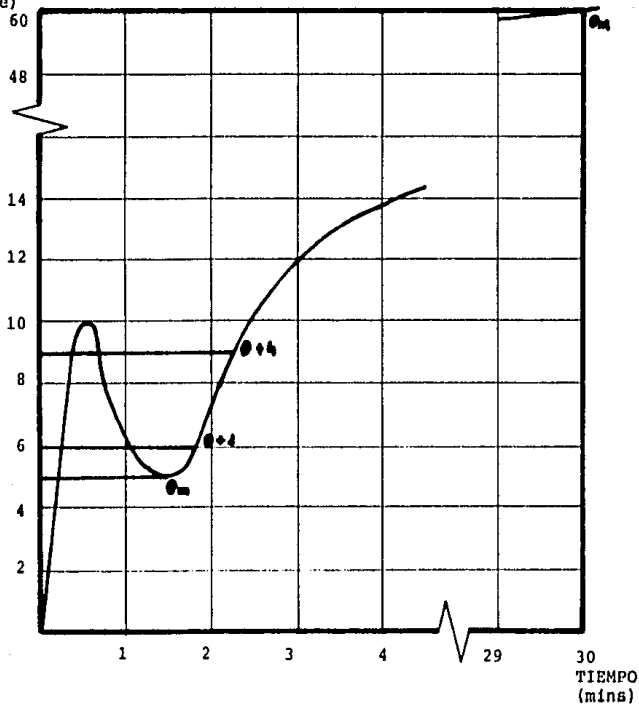
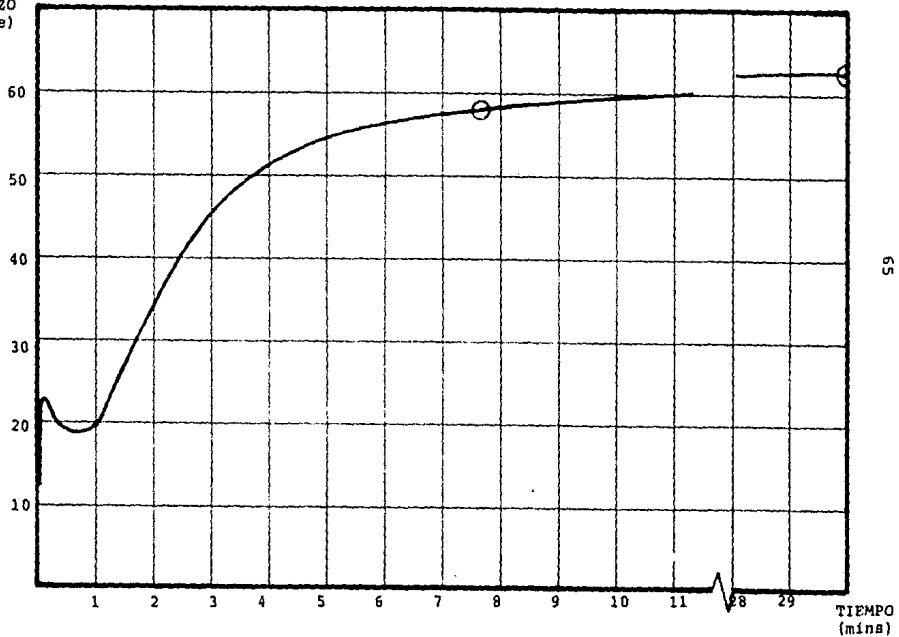
ESFUERZO
(indice)

figura A-1 REOMETRIA - FORMULACION N

ESFUERZO
(índice)



65

TIEMPO
(min)

figura A-2 REOMETRIA - FORMULACION 1

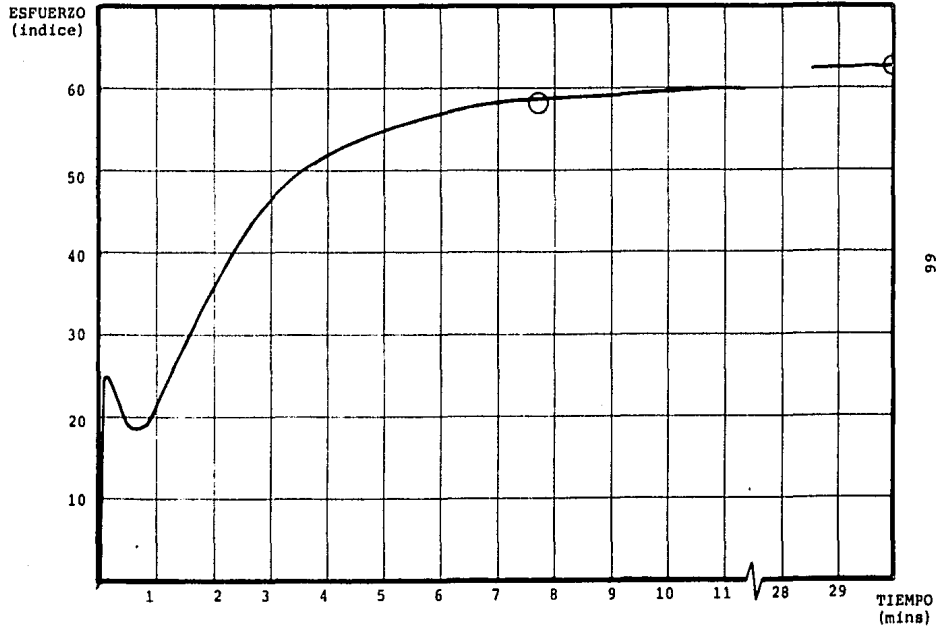
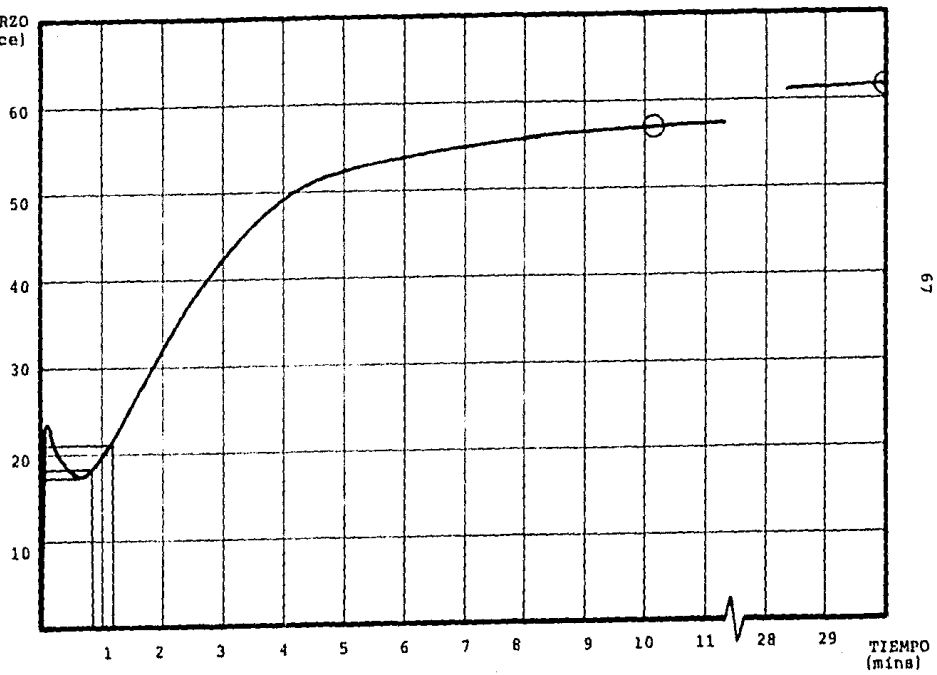


figura A-3 REOMETRIA - FORMULACION 2

ESFUERZO
(índice)



TIEMPO
(mins)

figura A-4 REOMETRIA - FORMULACION 3

ESFUERZO
(indice)

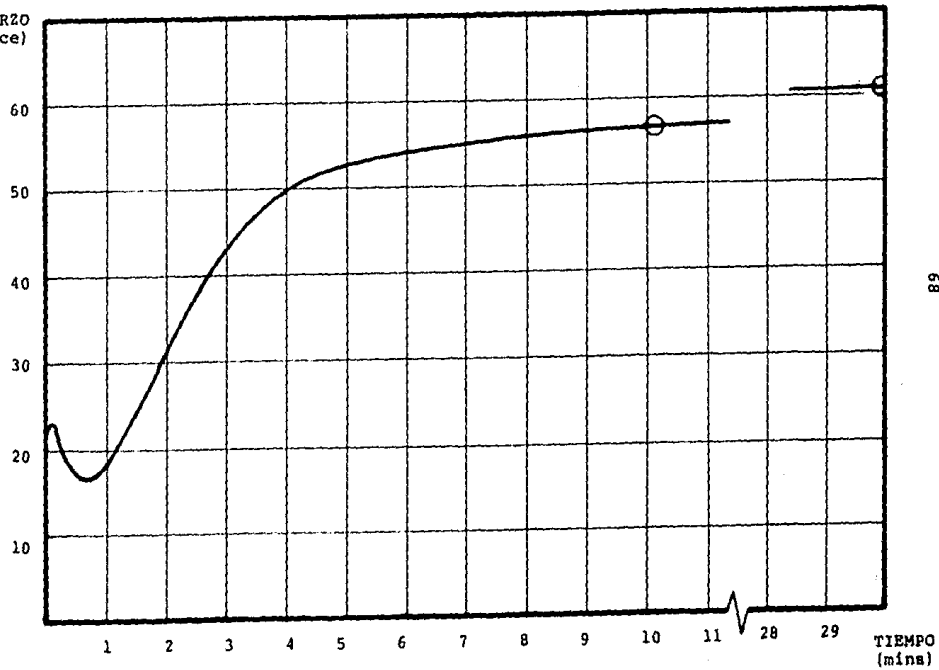
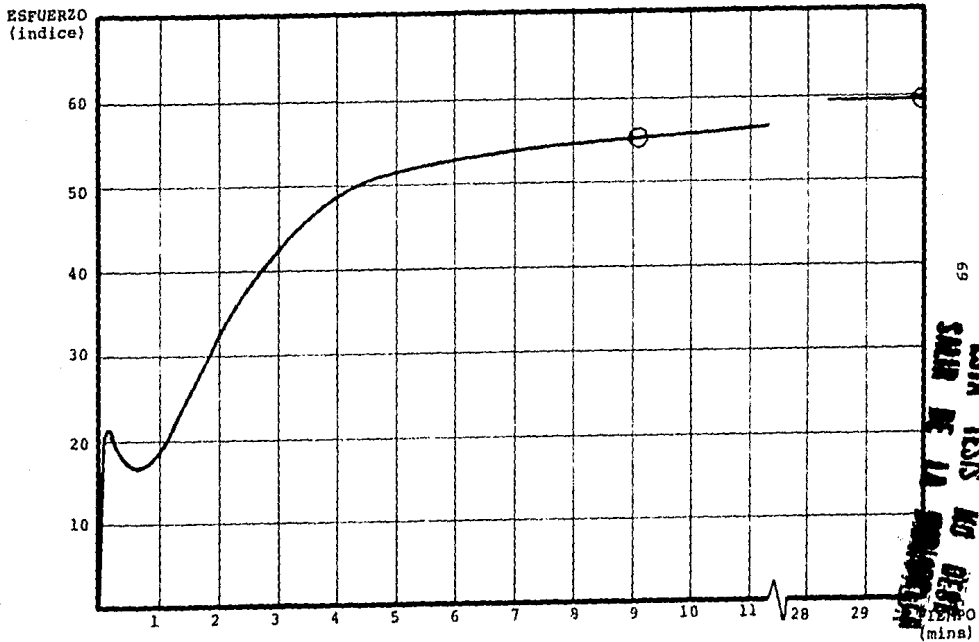
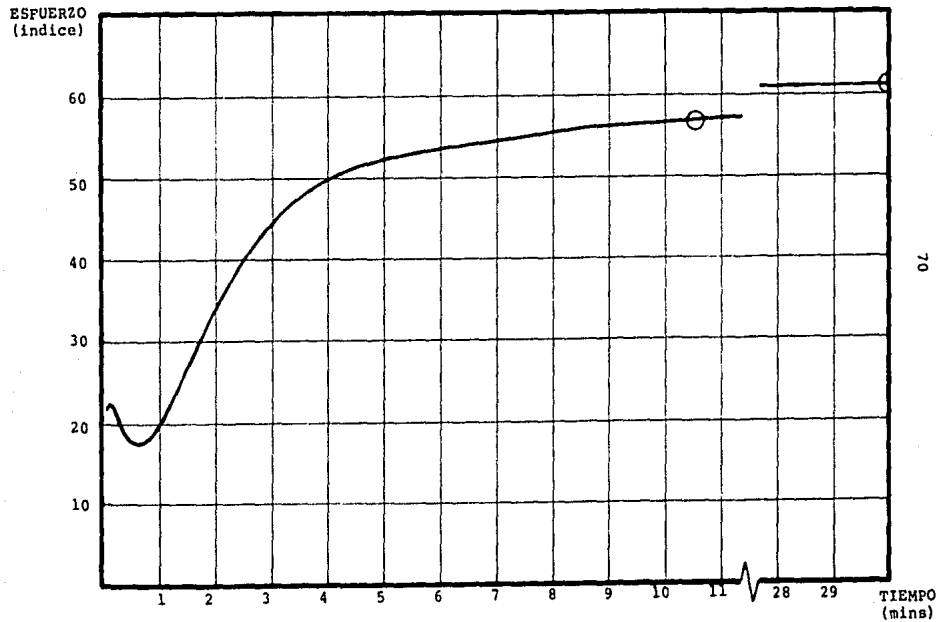


figura A-5 REOMETRIA - FORMULACION 4



69
ESTÁ TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA
TIEMPO (min)

figura A-6 REOMETRIA - FORMULACION 5



B I B L I O G R A F I A .

- 1.-Herman F. Mark "MOLECULAS GIGANTES"
libros Time-Life; Offset
Multicolor, S.A.; México.
- 2.-R. E. Kirk y "ENCICLOPEDIA DE TECNO-
D. E. Othmer LOGIA QUIMICA"
Interscience Publishers
Inc.; Nueva York, EUA;
la edic. en español,
1965.
- 3.-Industrias Resistol, "PLAN GENERAL DE DESE-
S.A. CHOS SOLIDOS" y
folletos técnicos.
- 4.-H. Rakoff y "QUIMICA ORGANICA FUN-
Nc. Rose DAMENTAL"
ed. Limusa Wiley, S.A.
México, 1971
- 5.-Paul W. Kollar "RECOVERY OF WASTE PO-
LIMER AND PRODUCTS THE
RE FROM"
USA Pat. 4,026,832; --
asignada a Mfg. Inc. -
Goshen Ind.; Chem. Abs-
trac 87:24527z;31/V/77

- 6.-R. Pantrat,
G. Loyer &
J. Marteau
- "LA ACCION DEL ACIDO HI-
DROXILAMIN-O-SULFONICO -
SOBRE EL HULE"
revista hule mexicano y
plásticos; 1977
- 7.-Kenneth Dunn
- "COMPARACION DE LA INCI-
NERACION CON OTROS METO-
DOS PARA TRATAR DESECHOS"
Process Engineering; no-
ticias técnicas de CONA-
CYT; pags. 103-105;II/75
- 8.-Fred N. Rubel
- "INCINERATION OF SOLID -
WASTES"
Noyes Data Co.; Park Rid-
ge; Nueva Jersey; pag1974
- 9.-Carlos Rivas F.
- "DISPOSICION DE DESHE---
CHOS SOLIDOS POR EL METO-
DO DE RELLENO SANITARIO"
tesis México, D.F.; 1979
- 10.-Francisco V. Murray
- "LA CONTAMINACION EN ME-
XICO"
fondo de cultura económi-
ca; México, 1975

- 11.-Roberto Flores "FABRICACION DE PRODUCTOS DE HULE"
Industria Química; informes preliminares Banco de México,S.A.; 1955
- 12.-Industrias Resistol S.A.
Ing. Leopoldo Rodríguez S. "CURSO DE RESINAS SINTETICAS Y PLASTIFICANTES" tomo I; México, D.F.