

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

MONOGRAFIA SOBRE
NEGRO DE HUMO

249

ALEXANDER PAUL OECHLER GALICIA

I N G E N I E R I A Q U I M I C A

- 1974 -



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.

Tesis

235

1924

4 de

238



QUIMICA

A MIS PADRES

Ernesto W. Oechler Roth

María del Socorro Galicia de Oechler

Con cariño y admiración porque ellos me enseñaron
a vivir.

A MIS HERMANOS

A MI ESCUELA Y MIS MAESTROS

Quienes me dieron las armas del
saber.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

PABLO HOPE Y HOPE

VOCAL

JORGE SPAMER GARCIA CONDE

SECRETARIO

JOSE FCO. GUERRA RECASENS

1er. SUPLENTE

CUTBERTO RAMIREZ CASTILLO

2o. SUPLENTE

ROBERTO ANDRADE CRUZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

AKRON TECHNICAL CENTER - AKRON, OHIO - USA

ALEXANDER PAUL OECHLER GALICIA

JOSE FRANCISCO GUERRA RECASENS

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	1
GENERALIDADES	3
Negro de Humo	4
Carbón	5
Diamante	6
Grafito	8
Carbón Activado	10
HISTORIA	13
Métodos de Producción	16
Proceso de Canal	17
Proceso de Horno	22
Proceso Térmico	35
Proceso de Lámpara	37
Proceso de Acetileno	37
Aceite de Conversión	38
Formación del Negro de Humo	39
PROPIEDADES	43
Tamaño de Partícula	44
Estructura	45
Naturaleza Físico-Química	48
Naturaleza Química	49
Porosidad	50
CLASIFICACION	54
NOMENCLATURA	58

	Pág.
APLICACIONES	60
Elastómeros	61
Aplicaciones en Compuestos de Hule	66
Recubrimientos de Conductores Eléctricos	68
Pinturas	69
Tintas	70
PLASTICOS	72
Colorante	73
Estabilizador	75
Extendedor o Relleno	76
Aislador Eléctrico	77
Conductor Eléctrico	78
BIBLIOGRAFIA	79

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Qué es el negro de humo:

Se podría definir como carbón con ciertas cantidades de oxígeno, hidrógeno, azufre, minerales y agua. Pero esto no nos diría nada de lo que significa para las miles de personas que se benefician de él día tras día, y el gran valor que tiene este pigmento para la industria hulera.

Una simple mezcla de hule con azufre nos da una fuerza de tensión de 1,150 psi. Agregando un peso equivalente de óxido de zinc su fuerza puede ser aumentada a 3,400 psi, y substituyendo un 35% del óxido de zinc por negro de humo se aumenta a 4,000 psi. Al mismo tiempo la capacidad del hule para absorber energía, por ejemplo resistir choques, casi duplica a la de la mezcla con óxido de zinc.

El compuesto de hule con negro de humo es mucho más fuerte y resistente, dura más y es menos susceptible a cortes, perforaciones y a la abrasión.

Antes del descubrimiento de la aplicación del negro de humo en llantas, la vida máxima que se esperaba de una llanta era de

unos 6,000 km, mientras que ahora se puede obtener más de 40,000 km. Este gran progreso no se le puede atribuir totalmente al negro de humo, ya que también han habido otros cambios en los compuestos, pero sin lugar a dudas es el principal responsable de este alto rendimiento de las llantas.

Es casi imposible darse cuenta exacta de las dificultades y de los factores económicos que hubieran alterado en nuestros sistemas si el negro de humo no se usara para la producción de las miles de millones de llantas que se producen anualmente en el mundo. Tal vez se requeriría una capacidad de producción cuatro o cinco veces mayor a la actual. El negro de humo es realmente necesario.

GENERALIDADES SOBRE EL
NEGRO DE HUMO Y
CARBON

EL NEGRO DE HUMO

Descripción

Negro de Humo es el nombre genérico que se ha aplicado a la familia de los pigmentos del carbón finamente divididos y producidos por la descomposición térmica de hidrocarburos. En su origen, el nombre de negro de humo fué limitado a los pigmentos del carbón fabricados por el proceso de canal o choque, pero actualmente es usado para cubrir todos los procesos y tipos.

La definición de lo que es un negro de humo podría ser como un coloide producido por la descomposición térmica de hidrocarburos, ya sean gaseosos o líquidos, por procesos de choque o llama libre. Son usados principalmente como agentes de refuerzo en la industria del hule y como pigmento de coloración en la fabricación de tintas y pinturas.

Los negros de humo son carbón elemental y compuesto de partículas que tienen una estructura grafitica turbo-estrática, en la cual los átomos de carbono se encuentran en planos, que por alineación paralela y sobrepuestos dan esta naturaleza semi-grafí-

tica, teniendo las capas exteriores esta estructura más que las interiores. El tamaño de las partículas varía de 100 a 5000 Å, siendo las más pequeñas las que tienen estructura menos grafitica.

Como producto de una combustión incompleta de aceite o gas natural tiene un contenido de carbono que va del 83 al 99%.

Para una mejor diferenciación de lo que es el negro de humo, se hará una breve mención de lo que es el carbón, y sus diferentes formas alotrópicas.

Carbón

El carbón es un elemento no metálico que se encuentra libre en estado nativo. Está en el IV grupo de la tabla periódica con número atómico 6 y peso atómico de 12.011.

Existe en tres formas alotrópicas que son : la amorfa, grafito y diamante.

En general, el carbón es inerte e infusible a presión atmosférica. Se encuentra en poca cantidad en la atmósfera, 0.01% -- aproximadamente en un 0.08% en la corteza terrestre y de un 15 a 20% en la mayoría de las complejas estructuras orgánicas.

Hay una gran diversidad de compuestos que contienen carbono por la gran habilidad que tienen para combinarse en sí mismo

y con otros elementos formando una gran variedad de cadenas complejas y compuestos cíclicos.

De las formas industriales del carbón, las más empleadas son el diamante, el grafito, el carbón activado y el negro de humo.

El Diamante

Es la substancia más dura y estable que se conoce, y su gran importancia radica no sólo en su uso como joya sino en su aplicación industrial en corte, afilado, lijado, perforado y otros usos; como dado para la extrusión de filamentos eléctricos y otros finos alambres.

Los diferentes tipos de diamantes que se usan son :

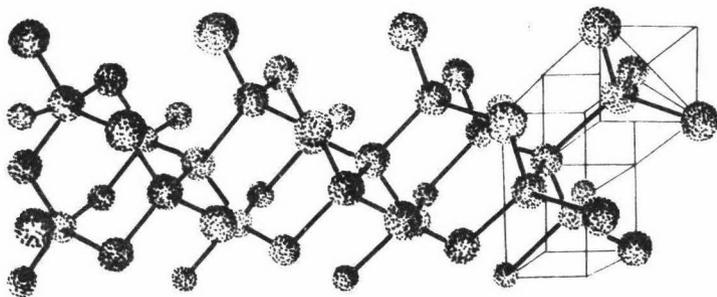
Diamante Cristalino : Se usa como joya e industrialmente cuando es de calidad inferior, ya sea por suciedad o color.

Bort : Es de tipo translúcido a opaco, de color gris o café obscuro con estructura cristalina radiante o desordenada. A las clases inferiores de diamante cristalino también se les llama Bort.

Carbonado : También llamado diamante negro o carbón. Es un agregado cristalino duro y opaco.

El Bort es el más ampliamente usado de los diamantes - industriales. Más del 90% de los diamantes industriales vienen de Sudáfrica y el resto de Brasil, Guayana Británica y Venezuela.

En la estructura del diamante, cada átomo de carbono es tá unido a otros cuatro átomos de carbono por uniones químicas de de 1.54 \AA de longitud, que es la distancia típica de un enlace covalente carbono-carbono.



ESTRUCTURA MOLECULAR DEL DIAMANTE

Al carbono le faltan 4 electrones para completar el octeto, que forman estos cuatro enlaces covalentes, situados en los vér tices de un tetraedro regular. La totalidad de los átomos del cristal de diamante están unidos en una sola molécula gigante y como - los enlaces C-C son muy fuertes, el cristal es muy duro. Esta -- estructura ayuda a explicar por qué el diamante es una de las substr

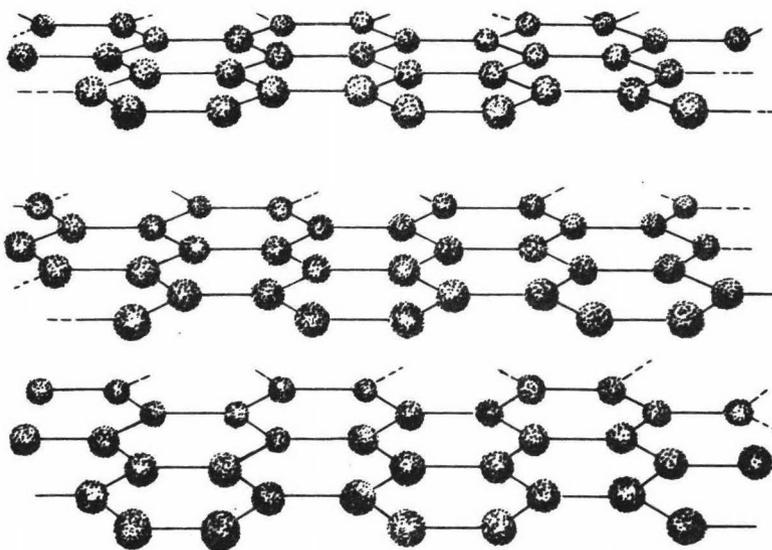
tancias más duras que se conocen.

El Grafito

El Grafito tiene una estructura completamente diferente, en que los cristales alotrópicos hexagonales de carbono están ordenados a un plano. Cada átomo tiene otros tres próximos. Está --unido a dos por enlaces covalentes sencillos y al tercero por un do--ble enlace, en forma que se asemeja a los hidrocarburos aromáti--cos.

Los dobles enlaces no están fijos en una posición deter--minada, sino que se mueven alrededor para dar a cada enlace cier--to carácter de doble enlace, este electrón le da el carácter metáli--co al grafito. Este une fuertemente los átomos en capas paralelas que están unidas entre sí por fuerzas de Van Der Waals, estas fuer--zas interplanares son considerablemente más débiles que los enla--ces que unen al carbón en las capas de grafito. Es lo que demues--tra por las grandes distancias que hay entre capa y capa, de 3.35 - \AA , que es típico en las fuerzas de Van Der Waals; comparado con 1.415 \AA que es la distancia del enlace carbono-carbono en el pla--no.

Las débiles fuerzas interplanares permiten que las capas



ESTRUCTURA MOLECULAR

DEL GRAFITO.

de grafito se desplacen una sobre otra, lo que origina que el grafito sea una sustancia blanda que se puede usar como lubricante.

El Grafito existe en la naturaleza en estado libre, su nombre le fue dado por el minerologista Werner en 1879. México es uno de los grandes productores de grafito natural o plumbagina.

El grafito artificial se produce eléctricamente calentando carbón amorfo a 3000 °C en una atmósfera reductora, usando como catalizador silicio o aluminio.

Este grafito es generalmente usado para fabricación de resistores, electrodos, etc., dispersado en soluciones coloides o molido en seco con nylon o fluorocarbonos para fabricar lubricantes que son particularmente estables y resistentes al calor. Es usado como pigmento inerte e impermeable al agua y a los gases en las bases para pintura.

En el polietileno a altos niveles de carga, actúa como semi-conductor. También se usa para la fabricación de electrodos.

Carbón Activado

Su popularidad se hizo grande cuando en la Primera Guerra Mundial se usó como absorbente en las mascarillas para gases venenosos. Sin embargo, el conocimiento de que el carbón produ--

cido de la descomposición de la madera puede eliminar colorantes de algunas soluciones, data del siglo XV. Su primera aplicación-comercial fueron los filtros de carbón usados en Inglaterra en las primeras refinerías de azúcar.

El carbón activado es un material extremadamente poroso, caracterizado por su gran área superficial y estructura granular, heterogénea. El tamaño del poro varía de 10 a 100 Å y su área superficial de 20 a 2000 m²/g. El carbón activado se fabrica a partir de sustancias carbonáceas como huesos, cortezas de cocos, aserrín, lignita, carbón vegetal, semillas de frutos, cáscaras de nueces, etc., dependiendo de las propiedades deseadas en el producto final. Con oxidaciones controladas de estos materiales a temperaturas de 700 a 900.°C, generalmente con vapor o dióxido de carbono, y algunas veces activado con sales metálicas como cloruro de zinc.

HISTORIA DEL NEGRO DE HUMO

HISTORIA DEL NEGRO DE HUMO

El punto de referencia más antiguo que se tiene del negro de humo data del siglo XVI AC en el Papiro de Ebers que menciona la tinta negra. Análisis que se han hecho en el Laboratorio del Museo del Cairo, indican que todos los viejos escritos egipcios sobre tablillas de barro, papiro y pergamino, las tintas negras son a base de carbón.

Vitruvius en el año 80 AC da instrucciones detalladas de la forma de fabricar negro de humo de lámpara. En las civilizaciones antiguas las variedades más conocidas fueron las de carbón de lámpara y carbón de leña.

En la China Antigua, se producía carbón por el proceso de choque, por lo tanto el desarrollo de este proceso en el siglo XIX fué en realidad un redescubrimiento.

Durante fines del siglo XIX los fabricantes de tinta producían su propio negro de humo a partir de gas natural y por 1870 se inició la primera planta de producción comercial para la venta. Se usaba principalmente por su color, o mejor dicho, técnicamente por

su ausencia de color, la producción anual alcanzó en 1910, la cifra de 12,000 TM.

En 1912 se inicia una nueva era en el negro de humo, - - cuando descubrieron que mezclado con hule aumentaba su resistencia a la abrasión de la mezcla. Hasta entonces la compañía más -- grande consumidora de negro de humo usaba 250 TM por año. La primera empresa hulera que se inició en el uso de negro de humo, requirió un contrato anual de 500 TM. En este punto el crecimiento fué gigantesco y rapidísimo. En 1920 la producción era de - - - 25,000 TM y para 1930 era de 172,000 TM aproximadamente. En estos años se descubrió el proceso de horno iniciándose la producción de SRF.

Para 1940 la producción había aumentado a 261,000 TM.

Al inicio de la 2a. Guerra Mundial comenzó otra nueva era para el negro de humo. Al escasear el hule natural, se descubrió el hule sintético, que siendo inherentemente débil requería de nuevas ideas para hacerlo útil, por lo que se requirieron cargas más elevadas, usándose entonces 45 phr. (partes de negro de humo por 100 de hule) en piso de llantas.

El uso de materias primas de bajo costo, ha sido factor determinante en la economía del negro de humo, desplazándose del

uso de gas natural hacia aceite. Este cambio fué gradual produciéndose en 1956 más negro de humo de aceite. En 1957, rebasó la producción mundial un millón de toneladas de negro de humo.

El ímpetu inicial que tuvo el negro de humo en la industria hulera, se debió principalmente a su gran resistencia a la abrasión y el desgaste; a medida que se han ido perfeccionando las técnicas de producción y diseñado nuevos negros con propiedades específicas, han ampliado su uso a otras partes de la llanta, cámaras neumáticas, artículos mecánicos, extrusiones, etc.

METODOS DE PRODUCCION

METODOS DE PRODUCCION

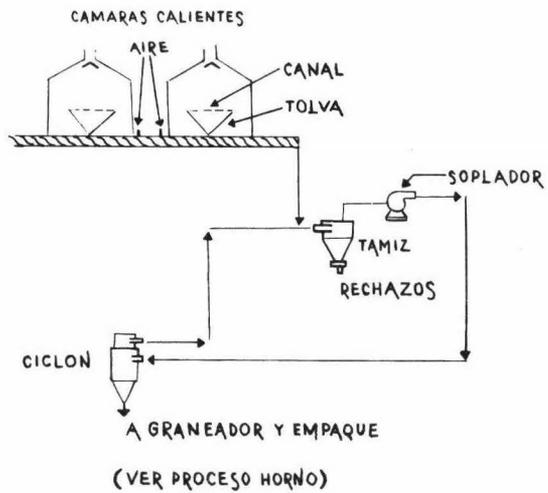
Es común clasificar los negros de humo a partir de los diferentes procesos por los que son elaborados. Se aceptan actualmente 5 tipos que son : Canal, Horno, Termal, Lámpara y Acetileno.

Los métodos mayormente empleados son el de canal y el de horno, estando el primero tendiendo a desaparecer por los graves problemas de polución que ocasiona y por el bajo rendimiento ; el proceso es como sigue :

Proceso de Canal

En la industria del negro de humo de canal se usa el mismo equipo de proceso en todas las plantas con pequeñas variaciones del tamaño de la cámara de combustión.

La cámara de combustión, frecuentemente llamada la Cámara Caliente es de 4.2 m de largo por 2.70 m de ancho por 3.60 m de alto. Contiene de 6 a 12 canales paralelos de 0.20 a 0.25 m de ancho, que van a todo lo largo de la cámara y que llevan un



PROCESO DE CANAL

movimiento mecánico recíproco muy lento, de 30 a 60 cm/min. El movimiento total de 2.40 m hacia adelante y atrás.

El negro de humo se forma en la parte inferior del canal de acero por el choque de la llama que sale de una boquilla o quemador; este se deposita sobre metal relativamente frío. Aproximadamente cada 1 m ó 1.5 m se encuentran espátulas que desprenden -- constantemente el negro de humo por el movimiento recíproco que tienen los canales para caer en una tolva que tiene un tornillo sin-fin en su base.

Una cámara caliente contiene alrededor de 4000 quemadores y produce alrededor de 150 Kg/día, por lo que una planta de -- 40 TM/día de negros de aplicación hulera está equipado con más de un millón de boquillas en aproximadamente 260 cámaras calientes-- consumiendo un millón de metros cúbicos de gas diarios.

La llama que producen estos quemadores es producida -- por gas natural con una cantidad regulada de aire que da una flama -- muy brillante, provocada por la presencia de diminutas partículas-- de carbón que por la alta temperatura a que se encuentran están en su punto de luminosidad.

Estas partículas al encontrar una superficie fría se depo-- sitan sobre ella, pudiendo después ser recolectadas.

Las tolvas que van de lado a lado de la cámara caliente van debajo de los canales. El negro de humo al caer en ellas tiene una densidad de 0.5 g/cm^3 . Es transportado por el tornillo sin fin fuera de la cámara caliente hasta un transportador neumático de alta velocidad que une a todas las salidas de las cámaras y que lleva el negro de humo a otros equipos para operaciones posteriores.

Al salir de la cámara, lleva gran cantidad de "grit" o arenillas que consiste en pedazos oxidados de metal de los canales junto con trazas de arena y partículas carbonáceas duras. Se usa una combinación de ciclones de baja eficiencia y micropulverizadores para separar y moler las arenillas.

Una vez separadas las arenillas se pasa a un tanque donde se agita para separar el aire atrapado y se aumenta la densidad aparente a 1.5 y 2.2 g/cm^3 .

El negro de humo para uso en tintas y parte de algunos otros tipos es empacado en este punto. El resto pasará a la operación de granulado ya sea húmedo o seco. Esta operación es muy similar al que se usa en los negros de horno donde se tratará en forma extensiva, sin embargo, cabe aclarar que los controles no son tan precisos ya que el negro de canal es más fácil de granular.

La operación y control de los diferentes pasos en la producción de negros de canal no requiere ser tan precisa como lo es para el negro de humo de horno, por su misma naturaleza, tal control sería demasiado caro.

La calidad del producto, por ejemplo se mantiene simplemente por observación del humo en las chimeneas de cada una de las cámaras y por la producción por hora según el tipo de negro de humo. De igual manera las compuertas de aire en la base de las cámaras se ajustan para compensar los cambios en los vientos y las condiciones atmosféricas.

El tamaño de partículas y grado del negro de humo se obtiene por modificación en el equipo y condiciones de operación. Los de partícula pequeña por ejemplo, se obtienen usando residuos de gas de bajo peso molecular, boquillas angostas en los quemadores, aumentando su distancia al canal, usando poco más de aire en el quemador y permitiendo una corriente de aire mayor en la cámara.

Cambios hacia menor tamaño de partícula, nos conducen a un menor rendimiento. Mientras que un negro para industria huletera nos da 1 Kg/27 m³ de gas, el que se usa para tintas da 0.5 Kg/27 m³ o menos.

Como el negro permanece en el canal de acero caliente - en una atmósfera limitada de aire por un corto tiempo antes de ser removido, esto le da características de pH ácido y un relativamente alto contenido de oxígeno químicamente absorbido en la superficie. También su contenido de cenizas es bajo, porque no se usa agua en el proceso para enfriarlo.

La mayoría de los negros para uso como colorante son - producidos por este método, ya que se pueden obtener tamaños de partícula muy pequeños y consecuentemente mayor negrura y poder cubriente.

Proceso de Horno

Este proceso es el más usado actualmente en la industria principalmente por su alto rendimiento, gran compatibilidad con el hule y ser el de menor polución.

La materia prima que se emplea puede ser gas, gas y -- aceite o solamente aceite, siendo este último el más usado.

Básicamente es el mismo sistema de la llama humeante usada en el proceso de canal, pero con diferente método de recolección.

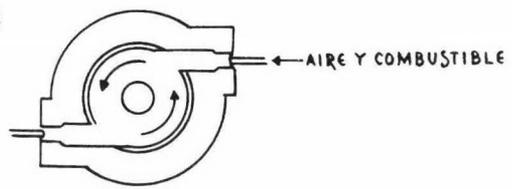
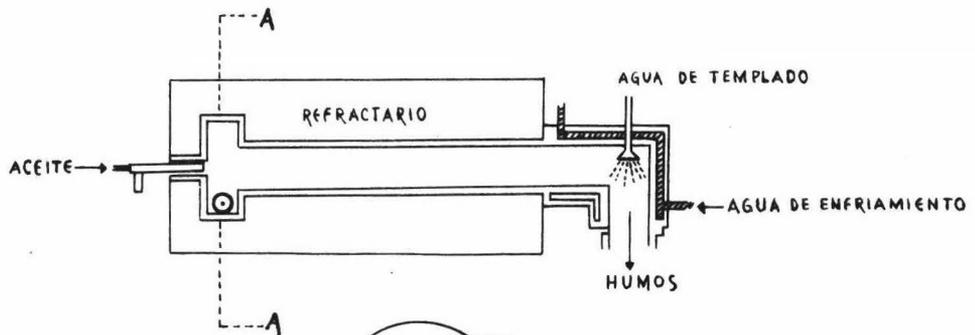
Se usará como ejemplo típico de estos hornos el de HAF

(High Abrasion Furnace) que es un tipo de negro de humo ampliamente usado en la industria hulera, y que representa cerca del 42% de la producción total de negros de humo de tipo horno.

El reactor es el corazón del proceso de horno ya que es aquí donde se efectúa la conversión del hidrocarburo al negro de humo, la reacción es cuestión de microsegundos a temperaturas de 1000 a 2000 °C.

Se quema gas natural o aceite en túneles tangenciales con exceso de aire de 40 a 70%. El aceite de conversión apoyado por una pequeña corriente de aire entra al reactor axialmente. El exceso de aire tangencial y el aire axial queman parte del aceite de conversión, con los productos de combustión envolviendo el remanente de los vapores de aceite a través del túnel de reacción; el gran calor generado provoca el rompimiento del vapor de aceite a negro de humo. Agua se asperja sobre el negro de humo formado con el objeto de reducir la temperatura en cierto punto del túnel de reacción a 800 °C, esto tiene por objeto terminar la reacción de rompimiento.

Los reactores del proceso de horno están forrados de refractario fabricado de mullita para hornos eléctricos o de una alumina del 90 al 99%, que ha sido pre-moldeado en varias piezas pa



SECCION AA

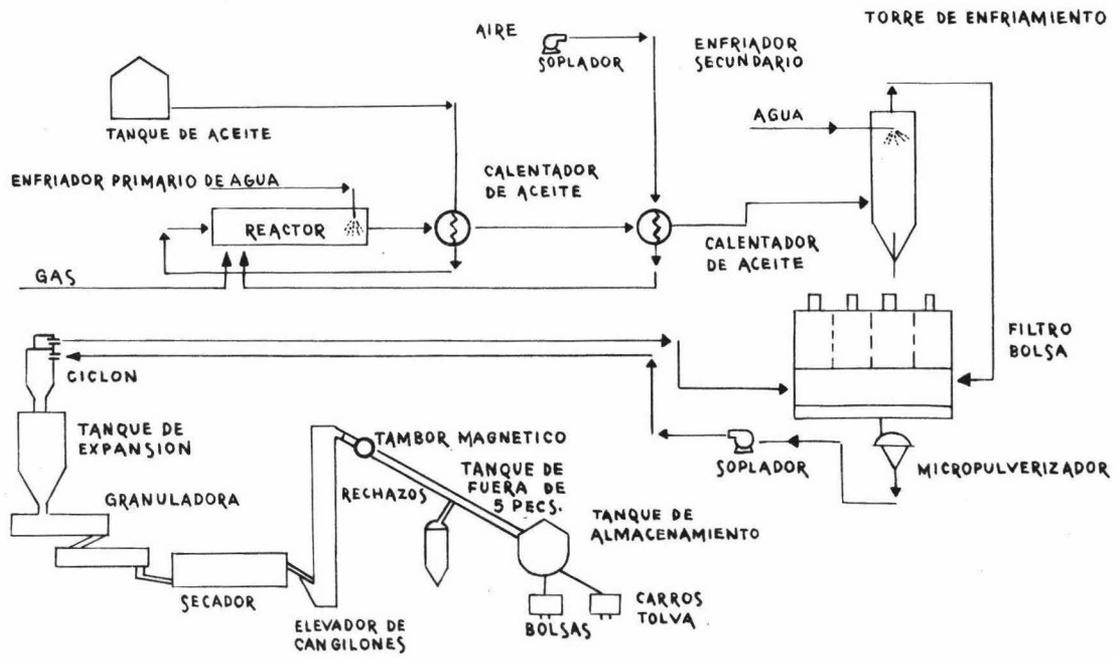
REACTOR DE PROCESO DE HORNO

ra el reactor. La longitud de los reactores varía de 1.5 a 6 m y un diámetro de 0.15 a 0.75 m.

El refractario debe ser resistente al choque térmico y a la erosión. Este va dentro de una coraza de acero pegado con cemento aislante. El refractario se tiene que cambiar frecuentemente, una o dos veces por año para mantener en forma precisa las dimensiones internas del reactor. La boquilla del agua, la del aceite y los quemadores tangenciales, estarán contruídos de acero inoxidable.

La precisión de esta reacción requiere que los reactantes sean calentados y mezclados a una determinada proporción. Cada quemador y cada boquilla deben estar en perfectas condiciones siempre. El aceite de conversión se atomiza generalmente por medios mecánicos a través de un asperjador de presión, y algunas veces con gas. Cuando se usan aceites de conversión de bajo punto de ebullición, son vaporizados antes de entrar al reactor. Es muy importante el control de la caída de presión en la boquilla, el ángulo de expansión de las gotitas de aceite y el alineamiento de las boquillas.

Después del enfriamiento primario por el chorro de agua asperjada, el negro de humo se continúa enfriando a través de cam



PROCESO DE HORNO

biadores de calor que pre-calientan el aceite de conversión y el aire tangencial. A la salida de los cambiadores, hay cabezales que unen las corrientes de dos o más reactores, algo más de calor es disipado a la atmósfera a través del tubo del cabezal.

Las corrientes combinadas pasan a una torre de enfriamiento donde nuevamente se asperja agua y debe salir a una temperatura que le permita entrar a las unidades de recolección.

Estas unidades han usado precipitadores electrostáticos, ciclones primario y secundario, precipitadores humectantes, filtros-bolsa, etc., en combinación o solas.

La mayoría de los colectores construídos en las últimas décadas emplean un filtro-bolsa precedido de uno a cuatro ciclones en serie. Las plantas más recientemente construídas sólo usan filtros-bolsa sin ningún equipo de precolección.

El diseño y las técnicas de operación de los filtros-bolsa, han mejorado notoriamente en los últimos años, y actualmente se pueden hacer una recolección del 100% del negro de humo empleando sólo este sistema.

Los humos entran por la tolva en la parte inferior de los filtros-bolsa a través de placas perforadas en que se apoyan las bolsas. La tolva funciona como ducto de distribución. Los humos

entran a las bolsas-filtro a través de discos perforados. Los gases filtrados pasan luego a la chimenea. Normalmente a un compartimiento se le aplica flujo inverso mientras los demás están filtrando. Se emplea un dispositivo de tiempo para invertir la secuencia de flujo de los compartimientos. Se emplea el gas filtrado procedente de la chimenea para invertir el flujo.

Los filtros de negro de humo están divididos en varios compartimientos. Un tipo de diseño empleado con frecuencia emplea 396 bolsas-filtro de 12.7 cm. de diámetro por 3.15 metros de largo para cada compartimiento de manera que un solo filtro puede estar formado hasta por 6,336 bolsas-filtro. Algunos de los filtros más recientes, emplea bolsas con un diámetro de 29.2 cm. con una longitud de 7.5 metros, debido a su menor costo y mayor rendimiento por área unitaria. Esto permite así mismo localizar y reponer unidades defectuosas con mayor rapidez.

Por otra parte, las bolsas-filtro de menor tamaño tienen mayor resistencia contra rasgaduras lo cual generalmente representa una reducción en el número de paradas para trabajos de mantenimiento. La operación y el mantenimiento de los filtros deben efectuarse con mucho cuidado, ya que la más pequeña fuga en cualquiera de las válvulas invertidoras de flujo de la chimenea coloca-

das en cada compartimiento, puede dar por resultado un rápido aumento en la presión con la correspondiente interrupción en las operaciones.

Igualmente, cantidad insuficiente de gases de inversión del flujo pueden también causar una suspensión de las operaciones. El hecho de no sacar el negro de humo en la misma proporción en que se está produciendo, puede dar por resultado un flujo reducido en uno o varios puntos del sistema ocasionando así mismo una interrupción en las operaciones.

Muchos de los fabricantes de negro de humo no están completamente satisfechos con el sistema de filtros-bolsa. El flujo normal de humo de aproximadamente .30 a .45 cm^3 de flujo de gases por centímetro cuadrado de la tela filtrante, que son muy bajos en comparación con el rendimiento que se obtiene en otras industrias. El rendimiento del flujo de otros polvos tales como cemento, yeso, cenizas, etc., generalmente se filtran con rendimientos de flujo de .60 cm^3/cm^2 y a veces hasta 1.8 cm^3/cm^2 .

La tela que con mayor frecuencia se emplea para la fabricación de bolsas-filtro para negro de humo es fibra de vidrio tratada con silicón. Sin embargo, bolsas-filtro de este material son muy frágiles y se requiere manejarlas con mucho cuidado. Ac

tualmente se están usando bolsas hechas de teflón con 3 a 5 anillos de acero para evitar que se cierren. Estas bolsas están dando magníficos resultados y aumentan la capacidad de filtrado hasta en un 15%.

Los condensados formados durante reparaciones de mantenimiento o períodos de calentamiento o debido a una temperatura de operación demasiado baja, pueden formar depósitos de sales que debilitan la tela de las bolsas-filtro. Por otra parte, una temperatura de operación demasiado alta puede también perjudicar seriamente las bolsas-filtro.

Algunos filtros de negro de humo funcionan hasta por dos años antes de tener que cambiarlos totalmente mientras que hay otros que solamente funcionan seis meses o menos. Desde luego, la mayoría de los filtros requieren el reemplazo aislado de bolsas-filtro entre cada cambio total de bolsas. Las bolsas de teflón pueden funcionar más de dos años sin reemplazo.

La energía requerida para contrarrestar una posible disminución de presión en los reactores o en el equipo de recolección es suministrada por los ventiladores de proceso. Estos ventiladores comprimen aire de acuerdo con el diseño en cada punto de la línea de producción donde se requiera presión. Algunas unidades -

suministran parte de la energía por medio de los ventiladores de extracción de los gases de salida de la unidad colectora.

El negro de humo así como sus gases se extraen del filtro y se pasan al pulverizador para evitar el paso de partículas grandes. El pulverizador tiene una placa cilíndrica ranurada, y un molino de martillos pulveriza las partículas de negro de humo a través de la placa ranurada de acero.

Es necesario observar una estricta vigilancia para evitar la contaminación del producto con sustancias magnéticas, inorgánicas o residuos carbonáceos. Las especificaciones para negro de humo HAF fijan un máximo de 0.001% de residuo retenido por un tamiz de 30 mallas y 0.1% por un tamiz de 325 mallas. El polvo producido por el pulverizador se pasa por un imán rotativo para eliminar partículas magnéticas.

La presencia de partículas arenosas en un producto es señal de fallas en el proceso las cuales deben corregirse en todos los casos desde su punto de origen. La presencia de arenillas carbonáceas es una señal para examinar los quemadores y las condiciones de operación del reactor. Si el operario no corrige rápidamente las fallas se obtiene un producto que no reúne las especificaciones requeridas para negro de humo.

Partículas magnéticas generalmente son el resultado de la oxidación de partes metálicas, y por regla general requiere parar la fabricación para corregir la falla, para lo cual a veces es necesario pintar, sopletear con arena o substituir las partes de hierro oxidadas con repuestos de acero inoxidable.

Residuos inorgánicos, sin incluir los de origen magnético, pueden ser causados por desprendimientos de material refractario defectuoso. Estos residuos raras veces alcanzan a pasar por el proceso con el producto, pero en caso de presentarse ésta situación, será necesario una reposición del material refractario de la cámara del reactor.

Desde el pulverizador, el negro de humo se transfiere mediante procedimientos neumáticos a un ciclón por medio de un soplador. Este procedimiento es mucho más económico que el empleo de elevadores de cangilones o transportadores de tornillo. El ciclón operado con una caída de presión de pocos centímetros de agua puede llegar a más de 90% de eficiencia de recolección. El gas de salida del ciclón generalmente se recircula al filtro-bolsa principal o se dirige a través de un pequeño filtro especialmente diseñado para este fin.

Del ciclón, el negro de humo pasa a un tanque de com-

pensación. En este punto el negro de humo sale de una atmósfera reductora para entrar en una atmósfera de aire ambiental. Los operarios deben estar muy alertas para evitar el siempre existente peligro de un posible incendio en el tanque de compensación. El negro de humo sale del tanque de compensación al granulador húmedo (pelletizer) donde se forman pequeñas esferas. El método más común empleado para producir estas pequeñas esferas está compuesto de un cilindro horizontal de aproximadamente 50 centímetros de diámetro por 2.4 ó 3 metros de largo, el cual tiene un eje rotativo centrado dentro del mismo, que está provisto de pernos soldados a través del eje formando una doble espiral a su alrededor. Los pernos están colocados en forma perpendicular sobre el eje. Un tornillo sin fin se emplea a veces para alimentar el granulador.

El agua se introduce al granulador por medio de una serie de aspersores, que al mezclarse con el negro de humo forma una pasta viscosa que se pega a las paredes del mezclador por la acción rotativa de los pernos. La pasta formada de esta manera, es cortada por cada uno de los pernos al rotar de una manera similar al método usado para desbastar una madera. Estos pedacitos se rompen y se redondean formando gránulos esferoides al pasar -

por el mezclador.

Los gránulos mojados de negro de humo, pasan a un horno rotatorio en donde se acaban de redondear y el contenido de humedad se reduce a menos del 1%. Este secador consiste es un -- tambor muy grande apoyado sobre dos chumaceras sobre las que -- gira, tiene un diámetro que fluctúa entre 1.5 y 2.40 metros y una -- longitud de 15 a 19 metros. El tambor tiene a su alrededor tabi -- que aislante y quemadores debajo del mismo para calentarlo.

El tambor tiene por dentro alas helicoidales que empujan los gránulos rápidamente a través del tambor hacia la sección ca -- liente, donde pequeñas piezas de metal pegadas al tambor hacen -- que los gránulos se revuelvan a gran velocidad. El vapor se pur -- ga por medio de aire a contra-corriente.

La temperatura en el secador se controla por la temperatura del producto a la salida, y debe estar entre 150 y 260 °C. - -- Una temperatura excesiva puede ocasionar oxidación en el negro de humo e inclusive un incendio.

Al salir el producto del secador es recogido por un ele -- vador de cangilones y depositado en un tambor rotatorio provisto -- de un magneto y de ahí a los tanques de almacenamiento.

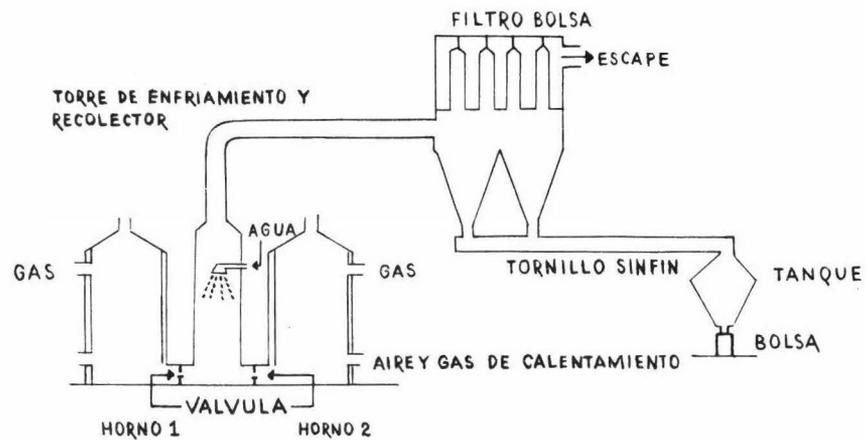
El producto final se empaca en bolsas de papel o se en --

vía a granel, por camión o ferrocarril.

Proceso Térmico

El proceso consiste en la descomposición térmica a 1300°C de gas natural en ausencia de aire dentro de hornos cilíndricos de 4 m de diámetro por 10 m de altura. El gas es inyectado a una cámara que ha sido pre-calentada con flama de hidrógeno a más de 1000°C , ahí el gas se descompone formando carbono e hidrógeno. La reacción es endotérmica por lo que se requieren 2-hornos para hacer el proceso cíclico. El negro de humo obtenido en esta atmósfera reductora es enfriado por rociado de agua y co--lectado en filtros bolsa. El hidrógeno se usa para precalentar el otro horno. El negro de humo obtenido por este proceso es de una partícula cuyo diámetro varía entre 1200 y 5000 \AA .

Existe otro proceso para hacer negros térmicos a partir aceite. Es el proceso Jones. En este proceso se introduce a la cámara una corriente de aire con aceite para calentar seguido de una corriente de vapor y aceite. Hay rompimiento en el aceite que nos da negro de humo térmico y una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno, metano y monóxido de carbono.



PROCESO TERMAL

Proceso de Lámpara.

En este proceso, aceites de hidrocarburos como los aceites de creosota, aceites de petróleo combustible, son quemados -- con aire insuficiente para una combustión completa.

La operación se lleva a cabo en recipientes de acero de 0.50 m a 1.25 m de diámetro y de 0.10 a 1.20 m. de profundidad. Estas tienen tuberías para mantener un nivel constante. Cada recipiente está conectado a una campana recolectora que conecta a una cámara donde floccula el negro de humo, cada 18 horas de operación la cámara es enfriada y el negro de lámpara removido -- manualmente.

El negro de lámpara es producido en una atmósfera reductora, por lo tanto no hay complejos oxígeno-carbono y su alta estructura es característica.

Negro de Acetileno

Este proceso es muy similar al térmico, en este caso se alimenta acetileno a la retorta en ausencia de oxígeno en forma con tina, ya que como la reacción es exotérmica no hay necesidad de calentar, pues el calor liberado por la reacción es usado para el -- rompimiento de las moléculas de acetileno. El negro de acetile--

no cae al fondo de la retorta donde es recolectado, comprimido y -
empacado.

Los negros de acetileno se caracterizan por su gran pu-
reza, bajo contenido de oxígeno y alta estructura que lo hace parti-
cularmente aprovechable en la fabricación de pilas secas y compues-
tos conductores, por ser el típico negro conductor de la electrici-
dad.

Aceite de Conversión

En el proceso de horno el aceite es convertido en negro-
de humo por pirolisis. Puesto que la reacción de descomposición-
del aceite es endotérmica, el calor de rompimiento es de prima im-
portancia en la selección del aceite de conversión. Los aceites al-
tamente aromáticos tienen los menores valores de calor de rompi-
miento y consecuentemente el mayor rendimiento. Ya que el acei-
te se compra por volumen, el peso por unidad de volumen es una -
consideración importante en su selección. La mayor parte de los-
aceites del petróleo que se emplean para la fabricación de negro --
de humo como aceite de conversión, contienen del 88 al 92% de --
carbono en peso. El residuo de aceite altamente aromático con --
una gravedad API de cero contiene aproximadamente 970 g de car-

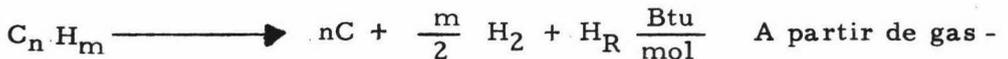
bón por litro de aceite, mientras que un aceite moderadamente aromático tan solo contiene unos 830 g/l de aceite.

El aceite de conversión debe reunir ciertas especificaciounes para usarse en la producción de negro de humo. Estas varíande acuerdo con el proceso y tipo que se va a producir. Un máximo de azufre se especifica debido a la formación de gases corrosivos, y que no solo no ayuda a la formación del negro de humo sino que se combina para formar sulfuros de carbono. También asfaltenosde peso molecular muy elevado tienden a degradar en calidad al negro de humo producido. Estos asfaltenos pueden ser detectados -- por varias pruebas, siendo el porcentaje en peso de insolubles en pentano la más práctica.

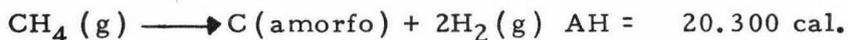
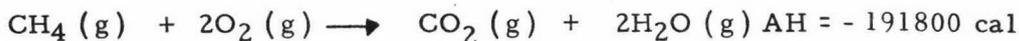
La presencia de materiales extraños ya sean de origen carbonáceo o inorgánico y agua deben evitarse.

Formación del Negro de Humo

El negro de humo es uno de los productos de la descomposición de hidrocarburos. La reacción general es :



natural en el proceso de canal la reacción es :



Con algunas excepciones los negros comerciales de horno son no manchantes (libres de alquitranes) y muy ligeramente oxidados. Un tiempo de reacción largo a una temperatura relativamente baja resulta en la formación de partículas de negro de humo grandes. Recíprocamente, una reacción corta a una temperatura relativamente alta formará negros de partícula pequeña. Sin embargo, el calor de descomposición es esencialmente el mismo para la mayor parte de los aceites independientes del tamaño de partícula que produzca.

La temperatura del hidrocarburo en el reactor (proceso de horno) aumenta a medida que el calor es transferido de los gases de combustión al hidrocarburo. Se alcanza una temperatura que provoca la reacción endotérmica, finalmente la reacción se detiene por un rociado de agua que templará las partículas de negro de humo formadas.

Cualquier cosa que afecte la velocidad de transferencia de calor al hidrocarburo que se descompone, variará el tiempo equivalente de reacción.

Insuficiente tiempo de reacción equivalente nos puede dar exceso de alquitranes, baja área superficial, alto módulo en el compuesto de hule y otras propiedades que pueden ser causa para rechazo. Así mismo, un exceso de tiempo de reacción equivalente nos dará una gran área superficial debida a porosidades provocadas por la oxidación, bajo módulo y otras propiedades también causa de rechazo. De esto deducimos que el operador debe manejar y mantener el reactor con gran cuidado y precisión.

Además del tiempo de reacción equivalente y el tamaño de partícula la estructura del negro de humo debe ser controlada. La estructura se define como el grado en que las partículas de negro de humo se unen entre sí para formar conglomerados estables. La alta estructura o alta incidencia de combinación nos da una alta capacidad de absorción de aceite en el negro de humo e imparte bajo hinchamiento a la extrusión y alto módulo en el compuesto de hule.

Las propiedades del hidrocarburo que se rompe influyen la estructura. Alta densidad y alto contenido aromático tienden a darnos alta estructura. La creación de un medio dentro del reactor que nos lleva a una fusión parcial de las partículas de negro de humo aumentará la estructura del producto. Recíprocamen

te, se pueden seleccionar aceite y medio propicio para dar negros de baja estructura. Las sales de metales alcalinos en la zona de reacción evitan la inter-fusión de partículas de negro de humo - - - creando negros de baja estructura.

PROPIEDADES DEL NEGRO DE HUMO

PROPIEDADES DEL NEGRO DE HUMO

Existen cinco propiedades primarias que determinan los tipos de negro de humo y son:

- 1) Tamaño de partícula
- 2) Estructura
- 3) Naturaleza física de la superficie
- 4) Naturaleza química de la superficie
- 5) Porosidad de la partícula

1) Tamaño de Partícula

Las partículas de negro de humo rara vez son discretas, casi siempre están fundidas en forma de racimos. Esta fusión es especialmente pronunciada en los negros muy finos. El refuerzo que da el negro de humo al hule no está influenciado por el tamaño de las unidades sino por el tamaño de las partículas aisladas dentro de la unidad. El microscopio electrónico se usa para determinar el tamaño de partícula, y se ha visto que la partícula es básicamente esferoidal. También se --

usan métodos de absorción para medir el área superficial y el tamaño promedio de las partículas asumiendo que sea verdad que las partículas son esféricas. Algunos de ellos son el método de Brunauer Emmett y Teller que usan las isothermas de nitrógeno; la adsorción de yodo de soluciones acuosas es de los más usados por que es fácil y rápido de realizar aunque sus resultados no son muy exactos. Otro método de adsorción es el de CTAB (Bromuro de Cetil trimetil amonio) en que se usan tensoactivos. También se emplean técnicas de reflectancia, como el "Nigrometer" y el "Densichron", que se calibran y por comparación con medidas de microscopio electrónico se determinan los resultados.

2) Estructura

Por estructura en negro de humo se refiere a la tendencia que tiene para formar aglomerados, y más específicamente las fuerzas que causan esta aglomeración. No debe ser confundida con la estructura semicristalina dentro de la partícula.

La agregación de partículas se lleva a cabo en la llama durante la formación del negro de humo. Partículas vecinas en la

misma etapa de crecimiento se les va depositando más capas sobre ellas hasta que quedan finalmente fundidas juntas. Estos agregados primarios pueden formar también asociaciones más flojas por fuerzas de Van DerWaals para una estructura secundaria. Esta estructura es bastante débil y la mayor parte se pierde cuando se mezcla en el hule o tinta.

El proceso térmico nos da negros que casi no tienen estructura. Hay algo de agregación de partículas en los negros de humo producidos por el proceso de choque. En el proceso de horno usando aceite altamente aromático como materia prima se obtienen los negros de humo de la más alta estructura. -- Los grados de estructuras de negros producidos por este proceso es muy amplia. Con el uso de aditivos en la llama modifican el potencial de ionización que provoca una disminución en la estructura. Los negros de alta estructura se obtienen modificando el diseño del horno y el tipo de aceite.

Mientras más alta sea la estructura del negro de humo más irregular será la forma de los agregados, por lo tanto la capacidad de empacarse apretadamente entre ellos es mínima. -- La estructura se mide normalmente determinando el volumen

total de espacio vacío que hay entre agregados por unidad de peso de negro de humo. La prueba se hace midiendo el volumen de un líquido (ftalato de dibutilo, "DBP") requerido para rellenar los espacios. El instrumento que se ha desarrollado para llevar a cabo esta función es el absorciómetro, que consiste en una pequeña cámara en la cual se introduce una cantidad pre-determinada en donde dos pequeños rotores lo revuelven constantemente mientras se va goteando el líquido haciendo una mezcla. Cuando todos los intersticios se llenan del líquido la masa se endurece abruptamente con el consiguiente aumento del torque requerido para girar los rotores. La máquina se ajusta para que se pare en este punto y la lectura se toma como cm^3 de "DBP" por 100 g de negro de humo.

Una deficiencia de este método en la determinación de la estructura es que también nos mide la estructura temporal o secundaria que al mezclarse el negro de humo en el compuesto final va a desaparecer. Así que para determinar la estructura básica es necesario someter a un trabajo la muestra seca de negro de humo de tal manera que se elimine completamente el efecto de la aglomeración secundaria. Una manera de -

descomponer tales estructuras es comprimiendo el negro de humo bajo 24,000 psi o más, al menos 4 veces. La prueba resultante "24 M 4 absorción DBP" se comienza ya a usar en la industria hulera.

Otro método para la determinación de la estructura es el desarrollo por Medalia (1967-1970) analizando fotomicrografías de microscopio electrónico.

La silueta de un agregado de partículas se computa por integración y se determinan sus momentos de inercia máximos y mínimos, y se construye una elipse alrededor de los dos ejes perpendiculares. La relación de longitud de estos dos ejes K_a/K_b es la anisometría Q y la relación del área de la silueta sobre el área de la elipse es B ; $(QB-1) = T$ que es el factor de estructura. El problema con este método es que muchos agregados o partículas tienen que ser evaluados antes que se pueda obtener un valor promedio representativo.

3) Naturaleza fisico-química de la superficie de la partícula.

En las partículas de negro de humo los átomos de carbón están en forma de capas aromáticas condensadas, policlónicas. Micrográficas por difracción electrónica nos han demostrado

que negros de humo de bajo poder reforzante (negros términos), las capas se encuentran en gran proporción orientadas entre sí. Son principalmente paralelas a la superficie con un espaciamiento regular y con muy pocos defectos en la red estructural. Los negros de humo con un alto potencial de reforzamiento, por el contrario, muestran una orientación menos cristalina. Las micrografías han mostrado que tienen una orientación muy irregular, que son mucho más pequeñas, y por lo tanto las capas son más cortas y poco frecuentemente paralelas entre sí y con muchos defectos en su red estructural. Esto indica la presencia de cantidades significativas de carbón no grafitico. Una partícula de un diámetro medio aritmético de 200 \AA tiene aproximadamente unos 1,000 cristallitos orientados al azar.

4) Naturaleza química de la superficie de la partícula.

El negro de humo es de 83 a 99% carbón elemental. El resto de los otros constituyentes son mayormente oxígeno e hidrógeno en forma combinada. El hidrógeno viene del hidrocarburo original y está distribuido a través de la partícula de negro de humo.

Como éstas se forman en la atmósfera reductora de la llama, el oxígeno aparece subsecuentemente y por lo tanto se encuentra confinado a la superficie.

Los principales grupos presentes son: quinonas, hidroquinonas y ácidos carboxílicos junto con lactonas. Si se calienta entre 400° y 1600°C el negro de humo se devolatiliza y aparecen en la superficie aún estos grupos, lo que indica que no están físicamente absorbidos si no que químicamente combinados. Además de los grupos de hidrógeno y oxígeno, los negros de humo contienen pequeñas cantidades de azufre dependiendo de la naturaleza del hidrocarburo que se utilizó en su manufactura. La mayor parte de este azufre se encuentra combinado y permanece inerte y no hay reacción de reticulación con el hule.

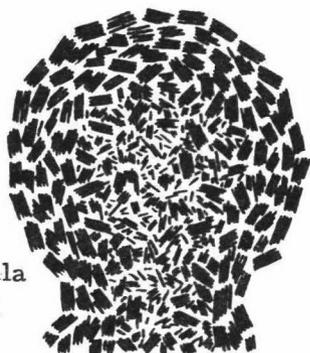
5) Porosidad de la Partícula.

Las superficies de las partículas de negro de humo no son lisas debido al ataque realizado por gases oxidantes a alta temperatura inmediatamente después de su formación.

Esta oxidación se lleva a cabo en los puntos no grafíticos y puede proseguir hasta producir poros.

La medida de la porosidad se puede obtener comparando el --
área superficial computada de los diámetros de partícula me-
didos por microscopio electrónico asumiendo que las partícu-
las son esferas perfectas y la lectura obtenida por adsorción-
de nitrógeno.

Aunque ciertos tipos especiales de porosidad se encuentran --
en algunos rellenos, ésta es característica del negro de humo
y puede ser fácilmente controlada. La naturaleza en las par-
tículas de negro de humo es tal que regiones cristalinas en -
la superficie se alternan con pequeñas secciones desordenadas
y en el interior es definitivamente mucho menos ordenada. --
Por medio de oxidación controlada es posible remover parte -
del material de la partícula que está menos orientada, dando
asi partículas más o menos porosas. En casos extremos pue-
de quedar tan solo una concha vacía.



Partícula
Normal



Partícula
Drásticamente
Oxidada.

En la mayoría de los casos los poros son demasiado pequeños para permitir la entrada a cadenas de polímeros, pero algunas otras moléculas pequeñas si pueden entrar; el peso específico de un compuesto de negro poroso comunmente no es mucho -- más bajo del que corresponde a un compuesto con partículas sólidas. Evidentemente sólo la parte exterior del área superficial da refuerzo efectivo.

Puesto que la porosidad en negros de humo se obtiene por oxidación, frecuentemente contienen muchos grupos de oxígeno en su superficie. Esto contrarestará el fácil paso de electrones y aumentará la resistividad del compuesto hecho con este negro de humo; así es que no se puede decir que los negros de humo porosos no darán compuestos de alta conductividad. Esto es únicamente válido si la química de la superficie es aproximadamente igual a la de la partícula sólida. En resumen se puede decir que aunque la porosidad es un factor que debe ser tomado en cuenta, al estimar la influencia de la carga en las propiedades del vulcanizado, su efecto en el refuerzo es secundario.

CLASIFICACION DE LOS NEGROS DE HUMO

CLASIFICACION DE LOS NEGROS DE HUMO

Los nombres que se le han dado a los diferentes tipos de negro de humo han sido desarrollados a través de los años sin ninguna base lógica. Los fabricantes han dado arbitrariamente nombres a sus productos así como los nuevos tipos desarrollados.

La codificación por tipos se usó por mucho tiempo y fue útil, sin embargo, el desarrollo continuo de nuevos tipos ha hecho imposible el uso de ésta, por ejemplo, hay un nuevo negro de humo que refuerza más en el hule que el HAF (high abrasion furnace) pero no tan bien como el ISAF (intermediate super abrasion furnace). Como debía ser llamado, una sugerión fue IISAF (Intermediate Intermediate super abrasion furnace).

Recientemente varias proposiciones se han hecho para cambiar este sistema, tres de las cuales han sido publicadas: ASTM - D 1765-67 (1967), Heal & Beddoe, y Wolf & Westliming- (1968).

ASTM D 1765-67

El sistema de ASTM consiste en una letra seguida de 3 - cifras. La letra indica la velocidad de cura. Las letras N y S son usadas para normal y lenta (slow) respectivamente. El primer número nos da el área superficial del negro de humo medida por adsorción de iodo; aquí se ha tratado de relacionar este sistema con el de codificación por tipos, por ejemplo: 1 = SAF 2 = ISAF 3 = HAF, etc. Esto quiere decir que el IISAF que mencionamos antes no puede ser incorporado en este sistema también. Otra desventaja es que los límites en los valores de índice de iodo son tan amplios en el sistema ASTM que hay un traslape entre los diferentes tipos de negro de humo.

Los dos números restantes son seleccionados arbitrariamente, solo se aplica una regla, en el caso de un negro con un nivel medio de estructura siempre repite el primer número y el último es "0", por ejemplo :

SAF = N-110 e ISAF = N-220.

Heal & Beddoe

Este sistema es similar al ASTM y consiste en una letra seguida de 3 números. Esa letra puede ser otra vez N o S. --

El primer número se basa en el área superficial medido por índice de iodo pero con límites diferentes para que no ocurran traslapes. Para el IISAF por ejemplo, si puede ser incluido en este sistema, pero tiene la desventaja de que no tiene dígitos para negros de humo que tienen área superficial de la actualmente llamada tipo térmico. El segundo y tercer número indican la estructura basados en medidas de absorción de aceite (DBP) y densidad de fluidez (pour-density). Así es que este método evalúa cada negro de humo en forma más completa de lo que lo hace el sistema propuesto por ASTM.

Wolf & Westliming

Este sistema usa 4 números y basa su clasificación en el efecto que los negros de humo tienen en el hule. El primer número representa el área superficial medida por adsorción de nitrógeno. En este sistema no hay traslape entre los límites de área superficial y difiere de los otros sistemas en el uso del número más alto para representar la mayor área superficial. El segundo número representa el coeficiente de actividad de la carga y es una medida del efecto del negro de humo en la deformación del hule. El tercer número indica el efecto del negro de humo en el tiempo -

de quemado y el cuarto número nos indica el efecto sobre la constante de la reacción de reticulación, por ejemplo : la velocidad de vulcanización. Los datos usados para determinar estos tres números se obtienen de un curómetro. La tabla # 1 nos muestra las relaciones entre estos sistemas.

TABLA 1

NOMENCLATURAS PROPUESTAS PARA NEGRO
DE HUMO

<u>Tipo</u>	<u>ASTM</u> <u>D1765</u>	<u>Heal &</u> <u>Beddoe</u>	<u>Wolf &</u> <u>Westliming</u>	<u>Adsorción de iodo</u> <u>(ASTM D1510)</u> <u>mg/g black aprox.</u>	<u>Estructura</u> <u>(ASTM D2414)</u> <u>(cc DBP/100 g.)</u> <u>aprox.</u>
SAF-LS	-	N-115	8355	140	90
SAF	N-110	N-130	8555	140	115
SAF-HS	-	N-135	8655	140	135
ISAF-LS	N-219	N-215	7355	120	80
ISAF-LM	N-231	N-225	7455	120	90
ISAF	N-220	N-230	7555	120	115
ISAF-HS	N-242	N-235	7655	120	130
CF	N-293	N-230	7555	140	115
SCF	N-294	-	-	190	110
--	N-285	N-335	6655	100	125
EPC	S-300	S-315	5253	+	95
MPC	S-301	S-315	6263	+	95
HAF-LS-SC	S-315	S-320	5253	80	70
HAF-LS	N-326	N-415	5355	80	70
HAF	N-330	N-425	5555	80	105
HAF-HS	N-347	N-435	5655	80	125
SPF	N-358	N-445	5755	80	140
XCF	N-472	-	-	230	190
FF	N-440	N-515	4355	50	60
FEF-LS	N-539	N-615	3355	42	110
FEF	N-550	N-630	3555	42	120
FEF-HS	N-568	N-635	3655	42	130
HMF	N-601	N-720	3455	38	85
GPF	N-660	N-720	2555	35	90
		American			
		N-825			
		British			
APF	N-683	N-730	2655	35	135
MPF	N-785	N-830	2655	26	140
SRF-LM	N-761	N-815	2365	26	65
SRF-LM-NS	N-762	N-815	2365	26	65
SRF-HM	N-770	N-815	2365	26	70
SRF-HM-NS	N-774	N-815	2365	26	70
Lampblack	-	N-930	1655+	18	120
FT	N-880	-	1165	+	33
MT-NS	N-907	-	0075	75	33
MT	N-990	-	0075	+	33

Los negros de humo usados en plásticos, pinturas, tintas usan otra clasificación en función de su negrura y su conductancia.

TABLA 2

<u>Símbolo Industrial</u>	<u>Diámetro de partícula aritmética A°</u>	<u>Area Superficial (N₂) m²/g</u>	<u>Absorción de aceite cc/g</u>	<u>pH</u>	<u>Volátiles %</u>	<u>Indice de Negrura</u>	<u>Indice de Fuerza Tintoria</u>
HCC	100	1700	5.94	3	16	257	88
HCC-2	110	1400	3.76	3	15	240	89
HCC-3	130	1000	2.51	3	15	220	93
HCC-4	130	1000	3.09	4	9	216	95
MCC-1	140	700	1.75	4	12	195	102
MCC-2	160	370	1.42	5	4	175	102
MCC-3	200	190	1.17	5	5	166	100
MCF-1	240	120	0.75	7	2	160	102
MCF-2	270	80	0.75	8	1	151	102
LCC-1	250	180	1.17	4	6	157	96
LCC-2	270	140	1.25	4	5	151	91
LCF-1	290	85	1.17	7	1.5	125	93
LCF-2	333	70	0.84	6	2.0	120	85
LCF-3	550	40	0.84	8	1.0	95	68
LCF-4	700	28	0.84	9	0.5	75	52
MFF	270	110	0.75	4	1.4	151	102
LFC-1	260	500	1.17	3	13	160	92
LFC-2	250	500	1.17	3	12	163	94
LFF-1	220	155	0.84	3	4	161	103
CF	190	200	1.50	5	2	155	101

APLICACIONES DE LOS NEGROS DE HUMO

APLICACIONES DE LOS NEGROS DE HUMO

Los negros de humo son principalmente usados en la fabricación de compuestos con elastómeros, pinturas, tintas y plásticos.

Elastómeros : Entre el 90 y el 95% de la producción total de negro de humo se usa en la industria hulera y aproximadamente el 80% se usa en la manufactura de llantas o productos para llantas, tal como neumáticos e implementos para reencauche. El negro de humo es la carga más importante para hules, sin embargo, cada una de las 5 propiedades antes mencionadas tiene su efecto en las propiedades del hule en que el negro de humo es incorporado y una cuidadosa selección del tipo del negro de humo es necesaria para asegurarse de tener un balance correcto entre las propiedades de proceso y vulcanización.

En términos generales mientras más pequeño sea el tamaño de la partícula, más difícil será el procesamiento y mayor el refuerzo. Por refuerzo queremos decir el aumento de las propiedades de resistencia a la abrasión, fuerza de tensión y resistencia al desgarre. Esto nos permite que con negro de humo de tamaño de -

partícula muy fina, lograr hules de alta fuerza de polímero no cristalino como el SBR, IIR y NBR.

El efecto de la estructura se hace patente más en las propiedades de proceso que en las propiedades del vulcanizado. En general mientras más alta la estructura, el compuesto sin vulcanizar será más rígido y con menos nervio y el compuesto vulcanizado tendrá mayor dureza.

La Tabla 3 nos muestra en detalle los efectos producidos al disminuir el tamaño de partícula y al aumentar la estructura en las propiedades del vulcanizado y en la conducta reológica del compuesto sin vulcanizar.

TABLA 3

<u>Propiedades de Proceso</u>	<u>Disminuyendo tamaño partíc.</u>	<u>Aumentando estructura</u>
Capac. de carga	Disminuye	Disminuye
Tiempo de incorp.	Aumenta	Aumenta
Potencial de extensión con aceite	Poco	Aumenta
Dispersabilidad	Disminuye	Aumenta
Flojedad en el molino	Aumenta	Aumenta
Viscosidad	Aumenta	Aumenta
Tiempo de quemado	Disminuye	Disminuye
Encogimiento a la extrusión	Disminuye	Disminuye

<u>Propiedades de Proceso</u>	<u>Disminuyendo tamaño partíc.</u>	<u>Aumentando estructura</u>
Tersura de la <u>ex</u> trusión	Aumenta	Aumenta
Velocidad de ex- trusión	Disminuye	Poco
<hr/>		
<u>Propiedades del Vulcanizado</u>	<u>Disminuyendo tamaño partíc.</u>	<u>Aumentando estructura</u>
Velocidad de vulca- nización	Disminuye	Poco
Fuerza de tensión	Aumenta	Disminuye
Módulo	Aumenta max. y dis.	Aumenta
Dureza	Aumenta	Aumenta
Alargamiento	Dism. a un míni- mo y aumenta	Disminuye
Resistencia a la abrasión	Aumenta	Aumenta
Res. al desgarre	Aumenta	Poco
Res. al crecimiento de grieta	Aumenta	Disminuye
Res. a la flexión	Aumenta	Disminuye
Resiliencia	Disminuye	Poco
Generación de calor	Aumenta	Aumenta poco
Compresión	Poco	Poco
Conductividad eléctri- ca	Aumenta	Poco

El efecto de la naturaleza y fisicoquímica de la superfi-
cie en el reforzado de hules, no ha sido completamente entendido. -
Ha sido postulado que un negro de humo da un alto módulo cuando -
tiene una estructura alta, no porque los aglomerados de negro de -

humos restrinjan la reticulación sino debido a las fuerzas tan altas de corte que durante el mezclado rompen estos aglomerados para dar radicales libres activos capaces de reaccionar con el hule. La alta estructura sin embargo no nos aumenta ni la fuerza de tensión ni la resistencia al desgarre que son las dos propiedades comúnmente asociadas con el refuerzo de hule.

Por el contrario, se ha demostrado que a medida que el negro de humo es progresivamente grafitizado por tratamiento térmico entre 1600 y 3000 °C, la fuerza de tensión y la resistencia al desgarre disminuyen proporcionalmente, indicándonos que la naturaleza fisicoquímica de la superficie es importante.

Aparentemente no hay relación directa entre la naturaleza química de la superficie (vgr. los grupos químicos individuales en la superficie de la partícula) y las propiedades que el negro de humo confiere al hule. Sin embargo, sí afecta considerablemente la conductividad eléctrica. La conductividad depende básicamente del tamaño de partícula; sin embargo los grupos químicos en su superficie deben de estar por debajo de cierto nivel para permitir que el negro de humo sea conductor (vgr. un negro de canal que tiene un alto contenido de grupos químicos no es conductor, mientras que un negro de horno del mismo tamaño de partícula es buen

conductor).

La velocidad de reticulación de un hule es afectada por - los grupos fenólico y carboxílico; un negro de humo hace más lenta la velocidad de vulcanización en la misma proporción que su acidez total. Un negro de canal por ejemplo, vulcaniza más lento que un negro de horno, ya que tiene el primero de 2 a 3.5% de oxígeno - - mientras que el de horno está alrededor de 0.8%.

Las partículas de negro de humo con poros y rajaduras - muestran áreas superficiales mayores que negros del mismo tamaño de partícula sin estas características. Este puede darnos una vulcanización retardada debido a que se adsorben y se deactivan los curativos del hule. Si el negro de humo es poroso, hay un número mayor de partículas por unidad de peso, por lo tanto estas nos darán menor resistencia y una mayor conductividad eléctrica cuando se compara con cargas en peso similares de negros no porosos.

La estructura del negro de humo, por sí mismo, da dos pronunciados efectos en el procesado del hule. La primera es que nos aumenta la viscosidad de la mezcla, y le "mata el nervio" al - polímero, lo que nos ayuda a reducir el precio del compuesto por - permitir mayor adición de aceites y la segunda propiedad nos permite controlar el hinchamiento en la extrusión dándonos buenos aca

bados en la superficie del compuesto.

Cuando un negro de humo es mezclado con un polímero -- como un SBR, parte del polímero se asocia íntimamente con el negro de humo a tal grado que es insoluble en disolventes comunes -- como el benceno. Esta parte insoluble del compuesto se le ha llamado gel de carbón, que hasta cierto punto es deseable desde el -- punto de vista de calidad de la mezcla, particularmente en cuanto a abrasión. El gel de carbón nos aumenta el módulo ligeramente.

En resumen, el tamaño de partícula es la característica más importante del negro de humo. La estructura también es de -- mucha importancia y la porosidad tiene efecto directo sobre algunas propiedades del hule. El efecto de la superficie del negro de humo tal vez no sea de gran consideración, pero hasta ahora el conocimiento de la relación que existe entre la química de la superficie y las propiedades del compuesto de hule no es completo.

Aplicaciones en Compuestos de Hule

Como se dijo antes, el principal y más alto consumo de negro de humo es usado como reforzante en casi todos los elastómeros. La proporción y tipo varía de acuerdo al uso final del producto.

El negro de lámpara muy rara vez se emplea en llantas, pero el resto de los tipos sí se usa ampliamente en ellas y en sus componentes. Los negros térmicos se usan en las capas interiores y en las cámaras neumáticas; los tipos de bajo refuerzo de horno en la carcaza o armazón, los de alto refuerzo en el piso de la llanta, tanto de horno como de canal. Los de alta estructura, alto refuerzo de horno se usan con hule sintético en la producción de piso de llanta, ya que le da una mayor resistencia al desgaste y reduce el crecimiento de grietas o cortadas. Los de baja estructura y alto refuerzo se usan en hule natural para pisos de llantas para uso fuera de carreteras y en algunas llantas de camión y de avión, ya que aumenta la resistencia al corte y al descascaramiento o desprendimiento de trozos de piso de llanta.

Los negros térmicos dan un grado de refuerzo muy bajo y pueden ser usados en compuestos altamente cargados. Se emplean en bandas en V por su poca generación de calor, y en otras aplicaciones como tapetes, empaques y artículos mecánicos.

Los negros de lámpara tienen partículas grandes, de alta estructura, por lo que se usan en compuestos de alta dureza que requieren ser resilientes y de poca generación de calor al ser usados dinámicamente, por ejemplo, en piso de orugas para tanques -

y soportes para máquinas.

Cuando se requieren compuestos de alta conductividad -- eléctrica se usa principalmente el negro de acetileno, y también -- en compuestos de alta dureza.

Los negros de canal son caros por lo que su uso es cada vez más limitado. El efecto retardante que tienen en la vulcanización es ventajoso en adhesiones a metal y para compuestos que requieren un alto refuerzo pero que deban procesar fácilmente. Su alta resistibilidad los hace apropiados para algunas aplicaciones en cables.

Sin lugar a dudas, el tipo de negro de humo que más se usa actualmente es el de horno. Se le encuentra prácticamente en todo artículo que lleve carga de negro de humo. Los de partículas finas se usan donde se requiere alta fuerza de tensión y resistencia a la abrasión, como por ejemplo en bandas transportadoras de minerales, ciertos tipos de zapatos, etc. Los de partícula más grande se usan en artículos como mangueras, cables, extrusiones, artículos mecánicos, etc., y donde solo se requiere colorear el producto.

Fundas y Recubrimientos de Conductores Eléctricos.

Las propiedades eléctricas de los negros de humo son --

de primaria importancia en estas aplicaciones. La resistencia a la abrasión es también importante para la funda de los cables que son sujetas a un uso rudo. Un alto porcentaje de material volátil, es decir, alto contenido de oxígeno en los negros de canal da la necesaria baja conductividad eléctrica y el tamaño de partícula pequeña imparte la resistencia a la abrasión. En productos de hule semiconductores son usados negros de horno de alta estructura y de bajo contenido en materiales volátiles.

Pinturas. - El mayor uso de negro de humo en el campo de pinturas es como un pigmento por su alta opacidad y poder cubriente. Los niveles de carga varían de acuerdo con el grueso de la película y con la capacidad de carga del vehículo usado. Generalmente se necesita del 3 al 8% de negro para películas con un grueso de 0.025 a 0.050 mm.

Un gran número de negros de humo son empleados en la industria de la pintura. Negros de alto-color de tamaño de partícula muy fina como 100-130 Å son usados en pinturas automotivas - acrílicas termofijas. Negros de medio-color de canal o de horno con un tamaño de partícula de 140 a 250 Å son usados para pinturas de mantenimiento y servicio. Negros con tamaño de partícula

de 250 a 400 Å^o son empleados en pinturas para tambores, chasis y otros recubrimientos de bajo costo.

Por la fluidez de los vehículos de las pinturas y los bajos porcentajes de negros usados, altas velocidades de producción son posibles con diversos tipos de equipo. Pastas de negro pueden ser altamente cargadas para desarrollar un óptimo desgarrar y tener una perfecta dispersión en molinos de bolas, molinos de tres rodillos, molinos coloidales, molinos de arena, mezcladores de alta velocidad, etc. Igualmente concentrados en resinas en forma de hojuelas o escamas pueden ser preparados con molinos de dos rodillos.

Otros de los usos de las pinturas con negro de humo por su efecto antiestático, son bases para pinturas electrostáticas y en pinturas para tableros eléctricos. Negros de horno de partícula grande son usados en pintura para llantas. En las masas selladoras de poliuretanos y polisulfuros para sellar juntas en las ventanas, son usadas altas concentraciones de negros de horno.

Tintas. - El mayor uso de los negros de humo en las tintas es como pigmento por su gran opacidad y alto poder cubriente. El nivel de carga varía de acuerdo con el grueso de la película y de

la capacidad de carga del vehículo usado. Generalmente las tintas requieren del 8 al 35% de negro para una película de 0.025 a 0.075 mm de grueso.

Los niveles de carga van del 30% o más, para tintas de litografía. Del 20 al 25% para tintas de prensa vertical. Del 12% para tintas de periódico. Y del 8 al 12% para tintas de grabado.

Los negros de humo son escogidos por su baja adsorción de aceite para que se pueda obtener un nivel máximo de carga, una demanda baja de vehículos, un alto poder cubriente, una fácil dispersión, una baja abrasividad y poco desgaste de las placas.

Los negros son clasificados por su fuerza tintoria, así como por el desarrollo del tono de negrura, señalándose esto la opacidad sobre el papel.

Negros de horno con un tamaño de partículas de 250 a 750 A° son ampliamente usados en combinación con negros de canal de tamaño de partícula medio.

Los negros con alto contenido de materia volátil tienen alta capacidad de carga y buenos colores. Estos sin embargo absorben los secantes y otros entonadores.

Negros de horno solos, desarrollan tonos relativamente azulosos; negros de canal desarrollan tonos cafés.

Los negros de horno del tipo HAF son generalmente usados en tintas para periódicos en proporciones de 2/3 partes del negro total. Negros de horno de tamaño de partícula grande son usados en la tinta para papel carbón que contiene mezclas de aceites minerales y parafinas suaves y duras.

Negro de humo conductor es usado en altas proporciones en las tintas conductoras para pintar o imprimir circuitos eléctricos.

Una buena dispersión es básica para desarrollar la opacidad y las características reológicas necesarias en una tinta. Molinos de tres rodillos son usados generalmente en la preparación de tintas de alta calidad. Molinos coloidales son usados para tintas de periódicos. Y molino de bolas para tintas flexográficas. Actualmente se han vuelto muy populares revolventoras de alta velocidad y molinos de arena.

P L A S T I C O S

Sus usos en los Plásticos pueden ser divididos en seis categorías básicas y que son :

- COLORANTES
- ESTABILIZADOR
- EXTENDEDOR O RELLENO
- AISLADOR ELECTRICO
- CONDUCTOR ELECTRICO
- REGENERADOR DE MATERIAL DE DESHECHO

◦ Colorante. - El negro de humo actúa como un colorante en la mayoría de los plásticos. Generalmente del 1 al 2%, proporciona una correcta opacidad a todos los productos que tengan -- más de 0.25 cm de grueso. Niveles mayores son usados como extendedores y como filtradores de luz ultravioleta. Porcentajes de .01 - .5 de negro de humo son combinados con bióxido de titanio, óxido de hierro y otros pigmentos para obtener un gran número de colores gris y pastel. Cantidades pequeñas como .05 - .1% son usadas en hojas acrílicas gris traslúcidas para controlar el paso y el filtrado de la luz.

Más de 300 matices de negro pueden ser obtenidos cambiando el tamaño de la partícula de negro de humo. El tipo del polímero también afecta la negrura, como en el caso de la superficie altamente brillante del propionato de celulosa o en el caso en que -

disminuye por la opacidad lechosa del terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno. El poliestireno puede ser coloreado en un mayor número de tonalidades que el polietileno.

Para obtener el máximo desarrollo de color, es necesario tener la máxima dispersión. Todos los negros de humo requieren mayor energía de desgarre en el mezclado que los demás pigmentos para obtener una apropiada dispersión en cualquier polímero.

Uno de los mejores métodos para obtener el mayor desgarre y por lo tanto mejor dispersión, es el mezclar concentrados. Generalmente estos concentrados se obtienen mezclando el 25% de negro de humo en cualquier plástico, en un Banbury o en un molino abierto de dos rodillos.

Estos concentrados, posteriormente, al momento de ser usados son diluidos a los niveles apropiados de acuerdo con el uso final del plástico.

En el caso de compuestos de vinilo con altos niveles de rellenos y plastificantes es preferible el agregar el negro de humo en polvo en el fluidizador antes de extruir. En este caso, hay una pérdida en negrura aunque se reducen los costos de proceso.

°Estabilizador. - El negro de humo es el mejor de los pigmentos para prevenir la degradación de los polímeros por radiación ultravioleta. Además de adsorber la radiación ultravioleta, la superficie del negro de humo puede parar la propagación de la rotura de la cadena molecular por la foto-oxidación, ya que funciona como un aceptor de radicales libres.

Las poliolefinas son los polímeros que más están sujetos a esta degradación y por lo tanto dependen del negro de humo para su resistencia a la intemperie. El polietileno ha ampliado su uso en recubrimientos y fundas de cables eléctricos por la inclusión del negro de humo. La película de polietileno negra es usada ampliamente en agricultura porque el negro de humo junto con un antioxidante térmico apropiado, aumenta notablemente su vida e incrementa los efectos de "invernadero".

Los productos de polipropileno también son estabilizados a la luz con negro de humo, así como los compuestos para tubería de ABS y PVC.

El grado de estabilización a la luz depende del tamaño de la partícula, concentración y dispersión del negro. Excelente protección puede ser obtenida con el negro MCC-2 el cual tiene un diámetro de partícula de 160 \AA . El grado de protección aumenta co-

mo la concentración se incrementa de 2 al 3%; generalmente se usa el 2.6%. Un ejemplo es que la resistencia a la degradación de un polietileno de baja densidad, de bajo índice de ablandamiento cuando es expuesto a la intemperie, aumenta de 6 meses a 20 años como mínimo cuando es estabilizado con negro de humo.

Además de prevenir la degradación por la luz en la mayoría de los polímeros, el negro de humo también funciona como un antioxidante térmico. En el caso del polietileno de baja densidad es muy efectivo, porque la actividad de la superficie del negro incrementa la adición química del oxígeno en éste. Además con ciertos compuestos que contienen azufre, el negro de humo tiene un efecto sinérgico para retardar la degradación térmica.

Negros con superficie altamente oxigenadas inhiben el curado con peróxidos de un poliéster insaturado. Volúmenes del 1 al 5% reducen el proceso exotérmico y aumenta el tiempo de gelado en curados con peróxido de metil-etil-cetona o peróxido de benzoilo. El negro de humo en la presencia de algunas aminas tiene un gran efecto acelerador en la velocidad de curado con peróxido de benzoilo.

o Extendedor o Relleno. - Los negros de humo no propor

cionan a los plásticos, esa característica de refuerzo como a los elastómeros. Por lo tanto, en la mayoría de los plásticos, únicamente niveles relativamente bajos de negros termales o de horno pueden ser usados. Como los negros de humo tienen un área superficial más alta que la mayoría de los extendedores inorgánicos, éstos causan tiesura y rigidez a niveles relativamente bajos por lo que es difícil tener compuestos con más del 10% de negro de humo como en el caso de la tubería de cloruro de polivinilo o poliolefinas. Las fundas para cable eléctrico tieso de poliolefinas, en algunos casos pueden tener hasta el 20% de negro de humo.

El principal uso como relleno o extendedor es para reducir el precio del polietileno reticulado, el cual es tieso y flexible, pero resistente a la deformación en un amplio rango de temperaturas. En este caso los niveles de carga pueden ser tan amplios como del 20 al 75%, pero generalmente se trabaja sobre el límite inferior. Convencionalmente, los negros termales son usados por su gran capacidad de carga, pero actualmente se pueden substituir por negros de horno como el GPF o SRF.

°Aislador Eléctrico. - Buenas propiedades de aislamiento son obtenidas con el uso de negros de humo de canal con relati--

vamente altos niveles de material volátil. Deben usarse niveles bajos de negro de humo, con el objeto de asegurar la máxima separación de las partículas en la fase plástica y en esta forma evitar el contacto de estos aglomerados y por lo tanto la conductividad eléctrica.

Conductor Eléctrico. - Cuando es necesaria conductividad en el compuesto de plástico, altos niveles de negros de humo de horno de alta estructura con bajo porcentaje de material volátil, son usados para proporcionar el contacto necesario entre estos aglomerados de partículas. Los niveles de carga van de 10 al 40% dependiendo del polímero con el grado de dispersión necesaria para distribuir las partículas y exponerlas en la superficie, pero cuidando un exceso de trabajo o dispersión porque separaríamos los aglomerados el uno del otro y por lo tanto perderíamos su conductividad.

Niveles medios de carga del 4 al 15% de negros conductores, son usados en bandas para minas de cloruro de polivinilo, que descargan la electricidad estática. Lo mismo podemos decir en el caso de las losetas de cloruro de polivinilo en los hospitales así como las fundas de los cables recubiertos con polietileno. Altos porcentajes de negro conductor son empleados en componentes electrónicos.

BIBLIOGRAFIA

Baillar J. Moeller T. Kleinberg J. UNIVERSITY CHEMISTRY DC-Heat S. Co. BOSTON (1966).

Blow C.M., RUBBER TECHNOLOGY AND MANUFACTURE, The Butterworth Group. London (1971).

Deloy A. NEGROS DE HUMO EN PLASTICOS. Conferencia México Sep. (1968).

June A. Portridge E. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY - VOL XI Interscience NY (1953).

Kraus G. REINFORCEMENT OF ELASTOMERS. Interscience Pub. NY (1965).

Kraus G. INTERACTION OF ELASTOMERS AND REINFORCING -- FILLERS. Phillips Petroleum Co. Boletín Bartlesville Okl. (1965).

Mantel C. L., CARBON AND GRAPHITE HANBOOK. Interscience Pub. NY. (1968).

Morton M. INTRODUCTION TO RUBBER TECHNOLOGY. Van Nostrand Reinhold Co. NY. (1959).

Nauton W. CIENCIA Y TECNOLOGIA DEL CAUCHO. Cía. Editorial Continental S.A. - Buenos Aires (1967).

Powell R. CARBON BLACK TECHNOLOGY. RECENT DEVELOPMENTS. Noyes Development Corp. N. Jersey (1968).

Schubert B. Ford, F. Lyon, ANALYSIS OF CARBON BLACK. Reprint from Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis - VOL 8 - John Wiley & Sons NY (1969).

Scott J. R., PHYSICAL TESTING OF RUBBERS. Maclaren & Sons Ltda. London (1965).

Shreve R. N., CHEMICAL PROCESS INDUSTRIES. McGraw Hill - NY (1956).

Studebaker M. L., CARBON BLACK. A SURVEY FOR RUBBER- -- COMPOUNDERS. A Phillips Chemical Co. Boletin Akron (1959).

Svetlik J. Hall W. PHYSICO-CHEMICAL AND REINFORCING PROPERTIES OF RUBBER GRADE CARBON BLACK. Conferencia Japan (1962).

Thorsrud A. K., NEGRO DE HUMO. Propiedades fundamentales, - su determinación y la influencia sobre la elaboración y calidad de - servicio en artículos de caucho. Conferencia Bogotá (1973).

WINSPEAR G. RUBBER AND BOOK. R. T. Vanderbilt Co. Inc. - - (1968).