

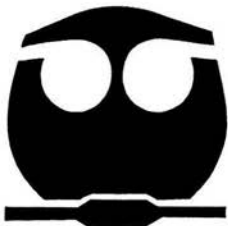


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

NEGRO TERMICO: OBTENCION, CARACTERISTICAS Y
APLICACION EN ARTICULOS INDUSTRIALES

**TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
JUAN ROBERTO MARQUEZ GARCIA**



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2004



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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. FERNANDO MALANCO COVARRUBIAS
Vocal	Prof. JAIME MEDINA OROPEZA
Secretario	Prof. EDUARDO MARAMBIO DENNETT
1 ^{er} Suplente	Prof. HÉCTOR GARCÍA ORTEGA
2 ^{do} Suplente	Prof. KATIA SOLORZANO MALDONADO

Sitio donde se desarrolló el tema:

Hemeroteca y bibliotecas de la Facultad de Química, UNAM, CINVESTAV (IPN), IMP, etc.

Asesor del tema: _____ 

M. en C. Jaime Medina Oropeza

Sustentante: _____ 

Juan Roberto Márquez García

Dedicatorias:

Este libro va dedicado a mis Padres el Sr. Roberto Márquez y la Sra. Carolina García y a mi hermano Eder Márquez, quienes me apoyaron en todo instante de mi vida de estudiante, gracias a los consejos y ánimos que recibí de ellos estoy en el camino deseado, por que querer es poder.

Agradecimientos:

En primera instancia le agradezco nuevamente a mis Padres, mi hermano, además a mis abuelos, primos (Rubí, Ofir, Wilma, Selene, Armando) y familia en general.

Sin faltar también a mis amigos y compañeros, quienes compartieron y formaron la mayor parte de mi vida estudiantil como son: Víctor, David, Oswaldo, Laura, Roxana, Luz María, Alia, Carmen, Jorge, Gustavo, Arturo, Juan Carlos, Oscar, Juan Gabriel, Saúl y a todos los que compartieron felices y malos momentos conmigo, y a todos los catedráticos que me ayudaron y motivaron día a día con sus cátedras impartidas en las aulas y laboratorios que nunca he de olvidar, a todos ustedes les agradezco por haber formado parte de esta gran y hermosa vida universitaria que nunca más volveré a vivir.

"Por naturaleza todos los seres humanos somos inteligentes, el único defecto que luego tenemos algunos, es de que somos holgazanes, lo cual nos insita al fracaso; pero eso no es ningún motivo para no lograr sus propias metas, ya que todo en la vida tiene solución, excepto la muerte".

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. GENERALIDADES	3
1.1 Formación del negro de humo.	3
1.1.1 Oxidación parcial.	4
1.1.2 Descomposición térmica.	5
1.1.3 Características fundamentales.	6
1.2 Negro térmico.	10
1.3 Propiedades físicas.	11
1.3.1 Morfología.	14
1.4 Composición química.	19
1.5 Grados y aplicaciones.	21
1.5.1 Formulación en compuestos.	22
1.5.2 Usos seleccionados de negros de partícula grande.	26
2. PROCESOS DE OBTENCIÓN	31
2.1 Bosquejo histórico.	31
2.2 Negro de humo.	36
2.3 Negro de acetileno.	40
2.4 Negro de canal o rodillo.	42
2.5 Proceso de horno con aceite.	43
2.5.1 Materia de partida.	46
3. PROCESO DEL NEGRO TÉRMICO (LPF)	48
3.1 Introducción.	48
3.2 Descripción.	49
3.3 Innovaciones.	58
3.4 Materias primas.	61
3.4.1 Gas natural.	61
3.4.2 Aceite combustible.	64
3.4.3 Criterios de selección.	66
4. DISCUSIÓN Y ANALISIS	69
5. CONCLUSIONES	74
BIBLIOGRAFÍA	75

INTRODUCCIÓN.

El negro de humo es carbón finamente dividido, que contiene hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, con una estructura semejante a la del grafito; es un buen adsorbente. Se obtiene por combustión incompleta de mezclas de hidrocarburos en hornos cerrados ⁽¹⁾.

El negro de humo es un término genérico para una familia importante de productos utilizados, principalmente para reforzar y fortalecer al caucho o hule de neumáticos y otros artículos, como pigmento negro para colorantes, tintas, etc., y por sus características eléctricamente conductoras. Las plantas para la fabricación del negro de humo se localizan estratégicamente por todo el mundo para proveer a la industria llantera de hule, que consume el 70% de la producción. Cerca del 20% se destina para otros productos de hule y el 10% involucra usos especiales distintos del hule ⁽²⁾.

El negro de humo es un producto de procesos que incorporan los controles y la tecnología de punta en ingeniería. Su pureza lo distingue del hollín que son subproductos impuros de la combustión de los aceites del carbón y de combustibles diesel. Los negros de humo están esencialmente libres de contaminantes inorgánicos y de los residuos orgánicos característicos de la mayoría de las formas de hollín.

Para producir el negro de humo, se han utilizado numerosos procesos incluyendo el de descomposición térmica de gas natural. Estos procesos producen diversos grados de carbón y se denominan con base al proceso por el cual son hechos, por ejemplo: el negro de horno con aceite, el negro de humo, el negro térmico, el negro de acetileno y el negro de choque o de canal. Una pequeña cantidad de carbón subproducto de la fabricación del gas de síntesis a

partir de hidrocarburos líquidos, ha encontrado uso en composiciones eléctricamente conductoras.

Los diversos grados obtenidos en los procesos tienen ciertas características únicas, pero es posible ahora producir aproximaciones razonables de la mayoría de estos grados por el proceso de horno con aceite, este trabajo acentúa este proceso, ya que el 95% del consumo de negro de humo es producido por este proceso y éste incluye al negro térmico como una de sus variantes.

Los objetivos primarios fijados para la realización de este trabajo fueron:

Conocer los procesos de obtención del negro térmico y la influencia que existe de las materias primas de partida. Resaltar las propiedades y características que lo distinguen del resto de los negros de humo. Visualizar la importancia y desarrollo de sus aplicaciones dentro del espectro total de negros de humo.

Como objetivos secundarios se plantearon:

Para los procesos de obtención evaluar en lo posible su impacto ambiental. Enfatizar en los artículos industriales y formulaciones donde se usa distintivamente. Actualizar y presentar la bibliografía más relevante, directamente relacionada con el tema.

1. GENERALIDADES

Los pigmentos negros pueden ser divididos en dos grupos; el primer grupo es representado por el negro de humo y el segundo por los pigmentos y colorantes sintéticos.

El negro de humo es un polvo mullido de extrema fineza y de alta área superficial, integrado primordialmente por carbón elemental.

Los negros de humo se diferencian de otras formas alotrópicas del carbón que son de partículas tales como el diamante, el grafito, el coque y el carbón de leña, de estar integrados de agregados de configuraciones estructurales complejas, casi como la del grafito, y por tener dimensiones coloidales. Se diferencian de otros carbones a granel por formarse en fase gaseosa por descomposición térmica y combustión parcial de hidrocarburos.

1.1 Formación del negro de humo.

La formación del negro de humo en la llama de una vela era el tema de una serie de conferencias en el año de 1860 por Michael Faraday en la Institución Real en Londres describiendo la naturaleza de la llama y su difusión, los productos de la combustión, la descomposición de la cera de parafina para formar hidrógeno y carbón, la luminosidad de la llama debido a partículas incandescentes de carbón, y la oxidación destructiva del carbón por el aire que rodeaba la llama⁽³⁾.

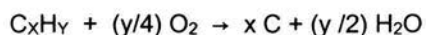
El producto químico detallado y los mecanismos físicos de la reacción en la formación del carbón, siguen siendo absolutamente especulativos a pesar del estudio de la llama simple y de

los sistemas pirolíticos. En la producción práctica del negro de humo la formación ocurre en un ambiente de alta temperatura de 1250°C a 1650°C (4).

Uno de los tantos productos de la descomposición de los hidrocarburos es el negro de humo. Dos de los procesos, que se utilizan para la producción de los negros de humo, son la oxidación parcial y la descomposición térmica.

1.1.1 Oxidación parcial.

El proceso de la oxidación parcial se puede representar por la reacción siguiente:



Las cantidades grandes de negros de humo, llamados de horno, se producen por éste proceso en el cual una materia de base aromática altamente viscosa, producto de la fracción pesada de la refinación del petróleo se atomiza y se dispersa en los gases de combustión de un combustible secundario que se quema en un exceso de aire. Controlando el exceso de aire y por disminución de la temperatura del producto, se puede lograr la oxidación parcial de la materia de base. Las partículas producidas del negro de humo son recogidas, micropulverizadas, y entarimadas por métodos secos o húmedos para proporcionar un producto bajo en porciones de polvo fino.

1.1.2 Descomposición térmica.

La descomposición térmica de hidrocarburos se realiza en ausencia de oxígeno y a una alta temperatura requerida para romper el enlace hidrógeno-carbono. La reacción general que se lleva a cabo es fundamentalmente la siguiente:



Cuando el gas natural se utiliza como materia prima para producir negros térmicos, la reacción es endotérmica. En el negro de acetileno, el acetileno tiene que alimentarse al reactor a una temperatura mayor de 1300°C para mantener la reacción. Cuando se usa como materia prima para producir los negros de acetileno, la reacción es exotérmica y la reacción se puede iniciar a una temperatura de 800 a 1000°C. El proceso de producción o la materia prima se refleja en el nombre del producto tal como en el negro de humo, negro de acetileno, negro de hueso, negro de horno, o negro térmico. La razón de la variedad de procesos utilizada para producir negros de humo, es que existe un acoplamiento único entre el proceso de fabricación y las propiedades físicas, así como los factores del funcionamiento del negro de humo en una aplicación final ⁽³⁾.

Los negros de humo son relativamente estables, no son reactivos aunque si susceptibles a la ignición. No hay evidencia de que estos materiales sean tóxicos para los seres humanos o los animales. Existen estudios que apoyan la existencia de enfermedades pulmonares y riesgo de hipertensión entre los trabajadores expuestos, sin embargo el fumar fue y es un factor que afecta la salud, tanto de los trabajadores del negro de carbón, como los de cualquier industria o al ciudadano común ^{(5),(6)}.

La mayoría de los negros de humo se envasan y se almacenan en tarimas para reducir su dispersión al ambiente; su peletizado proporciona una densidad a granel más alta, y también baja el costo del envío.

El equipo requerido para asegurar la máxima protección ambiental es simple, relativamente de bajo costo y fácil mantenimiento. El sistema de extracción proporciona industrias limpias y permite reciclar al proceso del negro de carbón recuperado (7).

1.1.3 Características fundamentales.

Existen propiedades fundamentales que se emplean para diferenciar y determinar la calidad de los negros de humo, las cuales son:

- a) Tamaño de partícula o nódulo
- b) Área superficial
- c) Morfología del agregado
- d) Fuerza del tinte

a) Tamaño de partícula.

La ASTM (American Standards of Testing and Materials) define el tamaño de partícula como el tamaño de la unidad más pequeña de negro de humo. Para medir el tamaño de partícula y la morfología del agregado se utiliza un instrumento universal llamado microscopio electrónico. Los grados se clasifican según el

sistema ASTM D1765-99. La letra N se utiliza para indicar el tipo de velocidad de vulcanización normal de los negros de horno que no han recibido ninguna modificación especial para alterar su influencia en la velocidad de la vulcanización del hule ⁽⁸⁾. El primer dígito representa el tamaño promedio de la partícula del negro de humo. Los dos dígitos restantes se asignan arbitrariamente. Así N330 es un grado de vulcanización normal con un diámetro de partícula dentro del rango de 26 a 30 nm.

Las medidas del tamaño de partícula se hacen en un amplificador negativo a 100,000 diámetros. Los analizadores de imagen automatizados proporcionan varias medidas de parámetros de partículas y agregados. Las áreas superficiales se pueden calcular a partir de las medidas obtenidas por el microscopio electrónico. Éstas están en el acuerdo aprobatorio con las áreas superficiales determinadas por las medidas de adsorción del nitrógeno. Los negros de pigmento especial y los negros usados para conductores eléctricos son altamente porosos, y las áreas superficiales son calculadas por los diámetros de partículas que son mucho más pequeños que los calculados con la absorción de gas.

b) Área superficial

La ASTM define al área superficial como el número de yodo en unidades que son miligramos de yodo adsorbido por gramo de carbón. Es absolutamente fortuito que los valores de los números de yodo sean casi iguales que los valores para las

áreas superficiales en m^2/g de adsorción de nitrógeno para los negros de humo no porosos. Las características más importantes que influyen el funcionamiento de los negros de humo son el tamaño del agregado y el área superficial. El área superficial es medida por técnicas de adsorción fase líquido y gas, y depende de la cantidad requerida de adsorbente para formar una monocapa superficial. Si el área se muestra ocupada por una sola molécula del adsorbente, entonces un cálculo simple dará el área superficial. Un método que usa las isotermas de adsorción de nitrógeno de temperatura baja, basado en el método original de Brunauer, Emmett, y Teller (BET) ⁽⁹⁾, ha sido adoptado por ASTM como método estándar D3037-93.

c) Morfología del agregado

La morfología del agregado se define como la desviación de esfericidad que presentan las partículas como resultado de las irregularidades de la forma de las partículas agregadas de negro de humo. La morfología del agregado es otra característica importante que influye el funcionamiento. La estructura es determinada por el tamaño y la forma del agregado. Estas propiedades afectan el embalaje del agregado y el espacio vacío de materiales a granel. En medios líquidos la estructura afecta tanto las propiedades reológicas como la viscosidad. En el hule, la viscosidad, el aumento de fuerza o tensión de ruptura (Ténsil), el módulo (tensión a cierto estiramiento), y la conductividad eléctrica son afectados por la estructura. Los objetivos de la clasificación y del control de calidad de la estructura

es determinada por medidas del espacio vacío, ya sea con la densidad aparente o por absorción de un líquido tal como dibutilftalato (DBP). El espacio vacío del volumen se mide generalmente a baja presión. La baja densidad aparente, a presión, da el espacio vacío por unidad de peso de carbón.

d) Fuerza de tinte

La fuerza de tinte es otro método utilizado en la industria para la clasificación de los negros de humo adoptados por ASTM como D3265-97. La fuerza de tinte se relaciona con el área superficial y disminuye con el aumento de tamaño del agregado. Proporciona un cálculo aproximado del potencial reforzante del negro de humo en hule. En esta prueba una cantidad pequeña de negro de humo se mezcla con óxido de zinc y un vehículo de aceite para producir un hule negro o gris. La flexión de este hule se mide y se compara con la flexión de un hule hecho con un negro de referencia. El cociente de la flexión del hule de negro de referencia al negro de la muestra se multiplica por 100 que es la fuerza del tinte.

Hay otros métodos de prueba usados para caracterizar los negros de humo para propósitos de especificación y control de calidad ⁽⁸⁾.

1.2 Negro térmico.

El negro térmico tiene un tamaño de partícula grande, es un negro de humo con una estructura obtenida por medio de descomposición térmica de gas natural, de gas de horno de coque, o de hidrocarburos líquidos en ausencia de oxígeno ⁽¹⁰⁾.

Los negros térmicos son los miembros con menor área superficial (partícula más grande) del espectro de negros de humo, y se caracterizan por el bajo contenido de oxígeno y muy baja estructura. De hecho, los micrografos de electrón revelan que son virtualmente sin estructura, consistiendo esencialmente en partículas esféricas discretas (Fig.1.1).

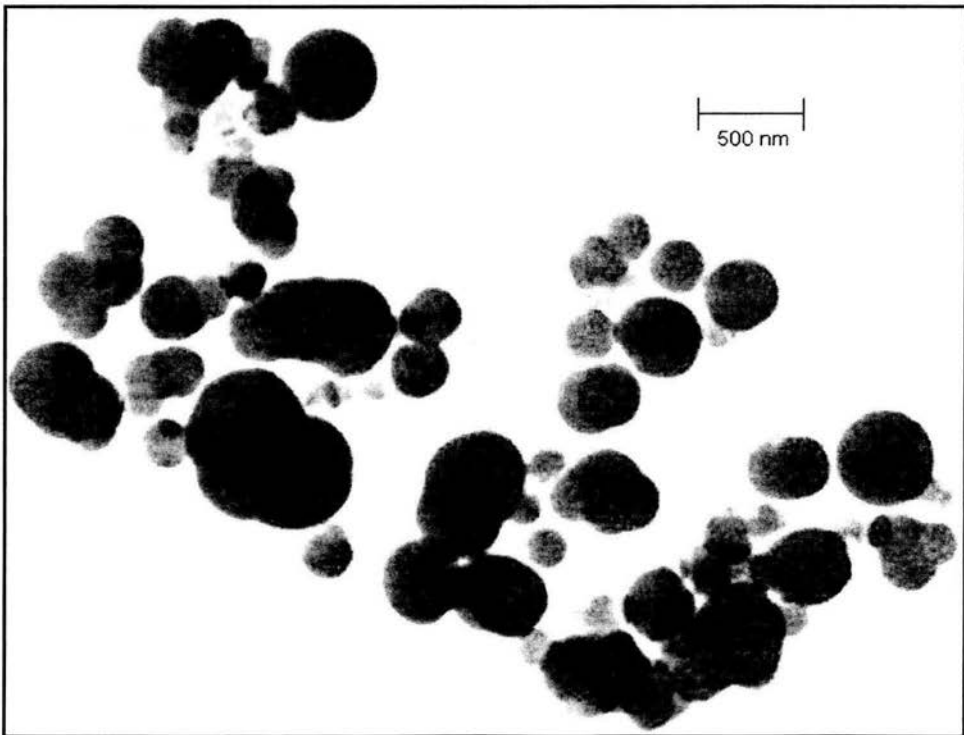


Figura.1.1. Negro térmico

Los tres grados de negros térmicos clásicos se denominan como: Térmico medio (MT o N990), térmico medio no manchante (MT-NS o N907) y térmico fino (FT o N880). Otros grados disponibles a la fecha son: N900 (vulcanización normal) y N991 (MT conductor) ^{(4),(11)}.

1.3 Propiedades físicas.

En formulaciones y artículos de hule, las propiedades físicas se determinan de acuerdo a procedimientos oficiales de carácter internacional. Los más comunes y empleados son los métodos ASTM (American Standards of Testing and Materials) de los cuales se seleccionaron los que se mencionan en este trabajo y se enlistan en la tabla 1.1, resumiendo su procedimiento y campo de aplicación para fines de interpretación y correlación ⁽⁹⁾.

Las propiedades físicas de los negros típicos de la familia LPF se muestran en la tabla 1.2. El número de yodo ASTM de 8 a 22 y la absorción DBP de 28 a 116 (cc/100g). El miembro de la familia con la estructura más baja y la partícula más grande tiene una densidad de flujo o de vaciado de peletizado de 46-48 lb/ft³. En contraste, un negro para hule de piso de llantas típico (por ejemplo N347) tiene una fluidez cercana a las 23 lb/ft³.

Por sí sola la absorción de DBP tiene poco significado, su uso en combinación con la densidad de flujo proporciona más información, ya que esta última fluctúa también con la distribución del tamaño del peletizado, sin embargo esta combinación deja algo que desear.

Tabla 1.1. Métodos ASTM para negros de carbón ⁽⁸⁾

MÉTODO	BASE DEL PROCEDIMIENTO	CAMPO DE APLICACIÓN	DESIGNACIÓN ASTM
Área superficial de nitrógeno (m ² /g)	Adsorción en función de polaridades relativas y diámetro de partícula.	Prueba relacionada a la estructura, distribución y diámetro de partícula de agregados.	D 3037-93
Número de yodo ASTM (m ² /g)	Se relaciona con el área superficial y está de acuerdo con el área superficial del nitrógeno.	Determinación indirecta del área superficial por medio de un procedimiento centrífugo.	D 1510-98
Adsorción de Surfactante (CTAB) ^a (m ² /g)	La molécula de CTAB es relativamente grande, por lo que no es adsorbida en los microporos de negro de humo.	Este método es más representativo, por que refleja únicamente la superficie que está libre para interactuar con las moléculas de hule.	D 3765-98
Absorción de dibutilftalato (DBP) ASTM (cc/100g)	Es un número que indica los cc de dibutilftalato que absorben 100g del negro de carbón.	Medida indirecta de la estructura.	D 2414-97
24M4 DBP ^b (cc/100g)	Misma que la absorción DBP, previa compresión a 165 MPa (24,000 psi) para solo tener los intersticios finitos de un empaçado ideal.	Caracterización relacionada a la estructura.	D 3493-97 ^a
Densidad de flujo, peletizado (lb/ft ³)	Densidad aparente y fluidez.	Vaciado y manejo a granel. Facilidad de dispersión.	D 1513-99
Decoloración de benceno ^c ASTM (%de transmisión)	Extracción de substancias y espectrofotometría.	Condiciones superficiales y ciclos de vulcanización.	D 1618-97
<p>^a CTAB: bromuro de cetiltrimetilamonio o bromuro de hexadeciltrimetilamonio.</p> <p>^b Modificación del método ASTM. Las muestras se comprimen 4 veces a 24,000 psi, antes de realizar la prueba de DBP, reduciendo los espacios vacíos a un factor constante.</p> <p>^c A la fecha tolueno.</p>			

La absorción 24M4 DBP está recibiendo más aceptación ya que tiende a medir los huecos intersticiales de un empaçado perfecto de esferas, es por ello que en los negros de muy baja estructura, la absorción DBP y la 24M4 DBP tienden a coincidir (XC-34) absorbiendo aceite en un grado cercano a 20cc/100g.

Tabla 1.2. Propiedades físicas de los negros LPF típicos ⁽¹⁶⁾

	XC-33	XC-31	XC-34	XC-39
Área superficial de nitrógeno, (m ² /g)	9.3	12.5	21.1	22.0
Número de yodo ASTM (m ² /g)	8.1	11.8	21.8	21.0
Absorción de surfactante (CTAB) ^a , (m ² /g)	9.9	14.1	22.7	22.0
Absorción de dibutil ftalato (DBP) ASTM (cc/100g)	68	31	28	116
24M4 DBP ^b (cc/100g)	49	31	28	70
Densidad de flujo, peletizado, (lb/ft ³)	32-34	43-45	46-48	24-26
Decoloración de benceno ASTM (% transmisión)	80-90	80-90	80-90	80-90

La adsorción de nitrógeno se ha utilizado como base oficial de comparación para validar otros métodos para determinar heterogeneidad superficial, no designados por ASTM. Por ejemplo: la termodesorción de agua, butanol y n-hexano de diferentes negros de carbón, evidencia que para los negros de área superficial baja, particularmente los negros térmicos, la polaridad de los adsorbatos es el factor esencial que controla, además de obtenerse una correlación altamente confiable entre los resultados termogravimétricos y los de área superficial de nitrógeno ⁽¹²⁾.

La adsorción de surfactante CTAB en combinación con la absorción DBP se utiliza como criterio para desarrollar formulaciones con énfasis en el negro de carbón. Por ejemplo: moldes internos a base de hule butil (poli isobutileno) para la vulcanización de llantas con conductividad

térmica y calidades mejoradas, y menores tiempos de vulcanización. La regla general es usar negros de carbón con adsorción de CTAB < 30 m²/g, absorción de DBP < 55 ml/100g y una suma de ambos valores dentro del intervalo de 55-70 ⁽¹³⁾.

Ya que el negro LPF XC-31, es un sustituto en aplicaciones donde se utilizan negros térmicos, la comparación de las propiedades físicas de estos negros es de gran interés y se muestra en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Propiedades físicas

	LPF	Térmicos Típicos	
	XC-31	MT	FT
Área superficial de nitrógeno, (m ² /g)	12.5	8-11 ^a	11-14 ^a
Número de yodo ASTM (m ² /g).	11.8 ⁱ	6-9 ^a	9-12 ^a
Absorción de DBP, ASTM (cc/100g)	31	36	37
24M4 DBP (cc/100g)	31	36	37
Decoloración de C ₆ H ₆ ASTM, (% transmisión)	80-90	0	0
^a Después de la extracción de benceno.			

1.3.1 Morfología. ⁽¹⁴⁾

Los micrógrafos de transmisión fueron hechos con el microscopio electrónico. Las mediciones de las fotografías tomadas se hicieron utilizando un analizador del tamaño de partícula de Zeiss. La información directa de cada fotografía se computariza para dar los diámetros promedio utilizados, las áreas superficiales específicas, y otros parámetros. Los resultados para los negros XC-33, XC-31, y XC-34 se muestran en la tabla 1.4. En ella se

incluyen el área superficial del nitrógeno y la absorción de DBP para fines comparativos. Puesto que las partículas en micrografos se cuentan convencionalmente como esferas enteras, la existencia de partículas fusionadas (estructura) introduce un error en el área superficial del microscopio electrónico (EMSA) ⁽⁹⁾.

Tabla 1.4. Microscopía electrónica de negros LPF

	XC-33	XC-31	XC-34
Área superficial de nitrógeno, (m ² /g)	9.3	12.5	21.10
Absorción DBP, ASTM (cc/100g)	68	31	28
d _N , nm	148	109	83
d _A , nm	212	195	149
H ^a	1.43	1.79	1.80
Área superficial, EMSA (m ² /g)	14	15.6	21
^a índice de heterogeneidad, H, es una medida relativa de la distribución del tamaño de partícula, $H = d_A / d_N$			

Al ir de 68 DBP a 28 DBP la diferencia entre el área EMSA y la adsorción de nitrógeno desaparece rápidamente. El negro, XC-34, con absorción DBP de 28 es uno de los negros de estructura más baja producidos por el proceso continuo de horno con aceite.

El índice de heterogeneidad, H, se define como el cociente del diámetro medio del área entre el diámetro medio numérico:

$$H = d_A / d_N = \Sigma d^3 / \Sigma d \Sigma d^2$$

Este índice es útil como una medida indirecta de la distribución del tamaño de partícula (PSD). Los valores de H en el rango de 1.4 a 1.8, dan lugar a un producto menos costoso. Los negros modernos para hules de piso, por otra parte, se producen

normalmente en una gama más estrecha de H con valores de hasta 1.2. En la figura 1.2 se muestra una curva de la distribución del tamaño de partícula para el negro XC-31.

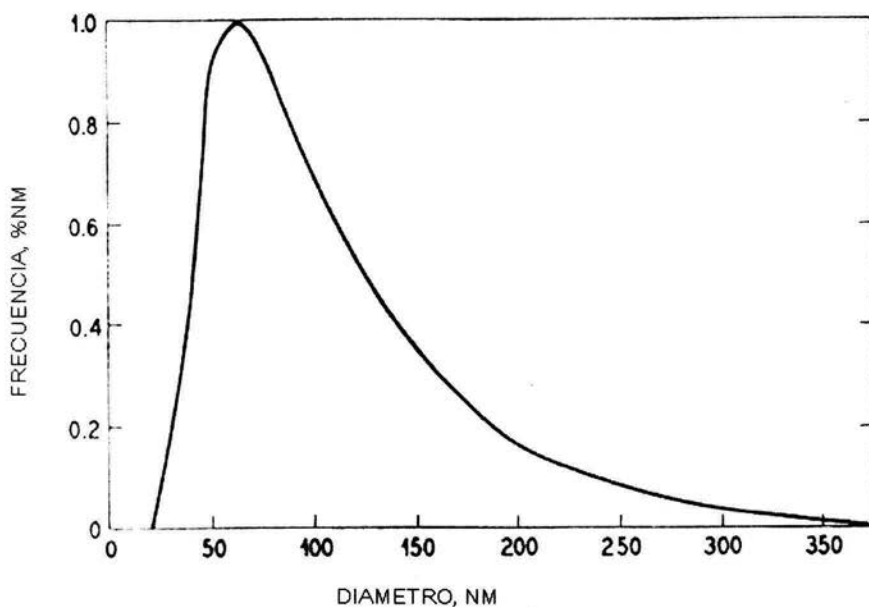


Figura 1.2. Distribución del tamaño de partícula del negro LPF XC-31.

Un estudio comparativo sobre la morfología de los negros de partícula grande se indica en las figuras 1.3 y 1.4 que muestran los micrografos de transmisión de los negros LPF, XC-31, y un térmico tipo FT respectivamente. La abundancia de partículas discretas en ambos negros evidencia claramente su semejanza en tamaño y características macroestructurales. Para tener una medición relativa de la estructura, independiente de la absorción de aceite se utiliza la micrografía electrónica, en ella se determina la distribución del cociente L/D, donde L es la dimensión proyectada más grande de cualquier agregado -

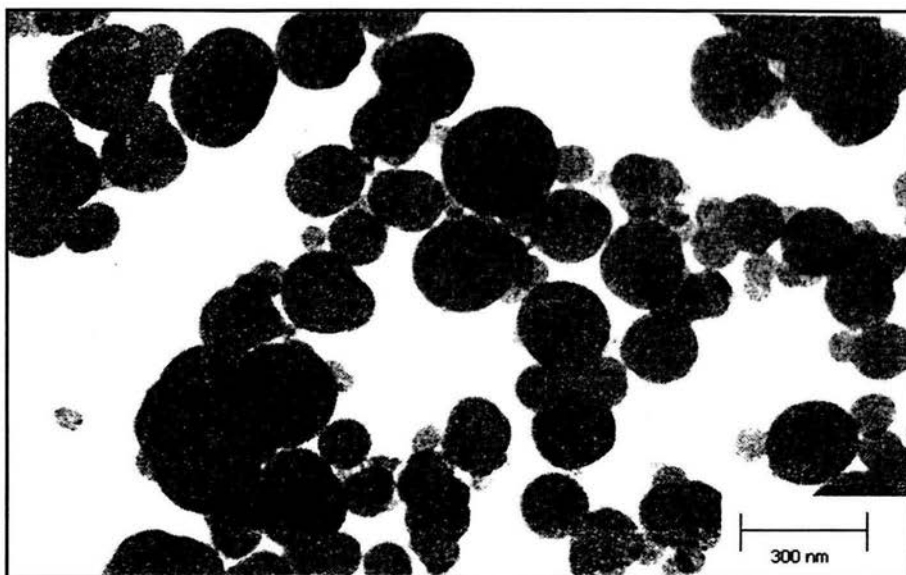


Figura 1.3. Micrografía de la morfología del negro LPF, XC-31.

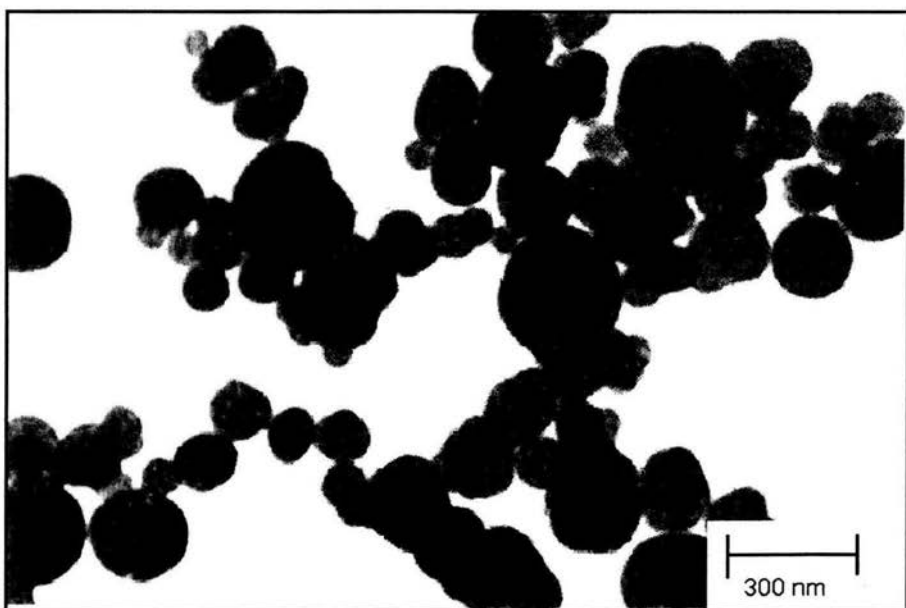


Figura 1.4. Micrografía de la morfología del negro térmico, tipo FT.

fusionado y D es la anchura más grande proyectada perpendicularmente a la primera dirección.

Este método obviamente tiene limitaciones; sin embargo, para los negros de partícula grande la experiencia ha demostrado que los cocientes de L/D dependen de la estructura. Usando el negro LPF XC-31, y un térmico típico tipo FT, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Rango, L/D	Frecuencia,(%)	
	LPF XC-31	Térmico Típico FT
1	43.5	42
1 -1.5	48.4	37
1.5-2.0	6.8	12
2 -2.5	1.3	7
2.5-3.0	0	1.5
3-3.5	-	0.3
L/D, Promedio	1.2	1.3
DBP ASTM	31	37

Al efectuar las micrografías pero con alta resolución de estos mismos negros, en ambos casos se observa una partícula relativamente pequeña unida a las partículas más grandes que ocurren en mayor cantidad. Es notable que en el negro térmico se observa un solo núcleo concéntricamente ordenado y una microestructura espaciada a 3.5 Ångstroms, mientras que para el negro LPF la microestructura se centra alrededor de tres a cuatro núcleos, un arreglo encontrado a menudo en el negro de aceite continuo, con mayor

espaciamiento y mayor grado. Así, con respecto a la microestructura, los dos negros son diferentes.

La micrografía de transmisión es útil para monitorear en forma continua las interacciones negro de carbón-hule. Por ejemplo: el registro automatizado de la influencia de la carga del negro de humo y de la velocidad de vulcanización en la rugosidad y conductividad de compuestos a base de polimetilsiloxano. Se indica que a menor velocidad de vulcanización se obtiene menor rugosidad pero también menor conductividad, debido a la formación de una capa adicional de hule durante el ciclo de vulcanización ⁽¹⁵⁾.

También se informa el método de análisis complejométrico para determinar el diámetro promedio de las partículas y de los poros en agregados de negros de carbón con una precisión tan buena como la obtenida por microscopía electrónica y porosimetría de mercurio ⁽¹⁶⁾.

1.4 Composición química.⁽¹⁴⁾

Los compuestos volátiles de los negros LPF se analizaron usando un aparato especial donde los negros se calientan en un sistema cerrado a 900°C durante 15 minutos y los gases desarrollados se barren con una corriente de helio colectándolos en trampas enfriadas por nitrógeno líquido. Los productos de las trampas se analizan por cromatografía de gases. El hidrógeno total se obtiene quemando las muestras en presencia de oxígeno. Los resultados típicos son los siguientes:

	LPF		
	XC-33	XC-31	XC-34
Dióxido de carbono, (mmol/g)	0.012	0.022	0.011
Monóxido de carbono (mmol/g)	0.02	0.025	0.022
Hidrógeno total, (mg-átomo/g)	2.5	----	3.1

Los negros de hules de piso para llantas producen en la desvolatilización valores de CO₂ y CO más grandes por un factor de 10 aproximadamente, mientras que los valores del hidrógeno son esencialmente iguales. El CO₂ y CO son producidos sobre todo por los grupos funcionales superficiales mientras que la distribución de las fuentes de hidrógeno es relativamente homogénea.

El contenido de azufre en los negros térmicos varía al usar como materia prima el aceite en lugar de gas, en este caso cae típicamente en el rango de 0.5 a 3.0% en peso, al usar gas natural el contenido de azufre es del orden de partes por millón. Un LPF del tipo XC-31, fue extraído con disulfuro de carbono para cuantificar el azufre. Solamente cerca del 0.1% del negro eran extraíbles y de estos menos del 1% eran azufre libre usando un método de análisis polarográfico. Combinando los dos resultados, se sigue que el azufre libre es menor de 10 ppm. Ésta cantidad es demasiado pequeña para afectar la vulcanización de una manera significativa.

1.5 Grados y aplicaciones.

Las propiedades que los negros térmicos imparten a los vulcanizados de hule se han comparado con miembros seleccionados de la familia LPF, en las formulaciones estándar ASTM tanto para hule natural como en la del hule sintético estireno-butadieno SBR-1500. Estas recetas oficiales de prueba especifican las propiedades y pruebas a realizar para verificar aquellas relacionadas con el efecto del negro de carbón ⁽¹⁴⁾.

Algunas de las pruebas más comunes realizadas a los vulcanizados son: Densidad, dureza, generación de calor, compresión permanente (deformación), estiramiento (relación fuerza-longitud) en sus parámetros de: Ténsil (tensión de ruptura) y elongación (fuerza y estiramiento en el punto de ruptura), módulo (fuerza necesaria para llegar a cierto alargamiento, comúnmente al 300%), reometría y respuestas al calor desde la formulación cruda: viscosidad Mooney (a los 4 minutos de ser calentada a cierta temperatura), deformación y encogimiento por extrusión, tiempo de quemado, velocidad de vulcanización, tiempo para obtener el 95% de vulcanización, etc. Todo ello en función de la cantidad o nivel de carga del negro a probar.

Los datos obtenidos en las pruebas realizadas indican que la mayoría de las propiedades son las normales o esperadas con respecto a los efectos del mayor tamaño de partícula y el nivel de estructura del térmico en comparación.

En general la viscosidad Mooney, el módulo, generación de calor y la dureza Shore (penetración de una aguja con peso y dimensiones definidas) aumentan al aumentar la estructura del negro utilizado, y los tiempos de vulcanización y quemado disminuyen ⁽¹⁷⁾.

1.5.1 Formulación en compuestos.

Un vulcanizado de SBR (hule butadieno-estireno) conteniendo un negro LPF similar a XC-31 fue estudiado detalladamente y comparado con un vulcanizado que contenía negro térmico FT. Las áreas superficiales por adsorción de nitrógeno y la absorción de DBP 24M4 fueron iguales. Los datos de estiramiento (ténsil-elongación) a diferentes temperaturas fueron obtenidas para estos negros y los resultados se muestran en la figura 1.5, en ella se observa que a bajas velocidades de estiramiento y bajas temperaturas los valores de ténsil son los mismos o hay poca diferencia, en el resto de condiciones la retención del ténsil a altas temperaturas es una característica útil de los negros LPF.

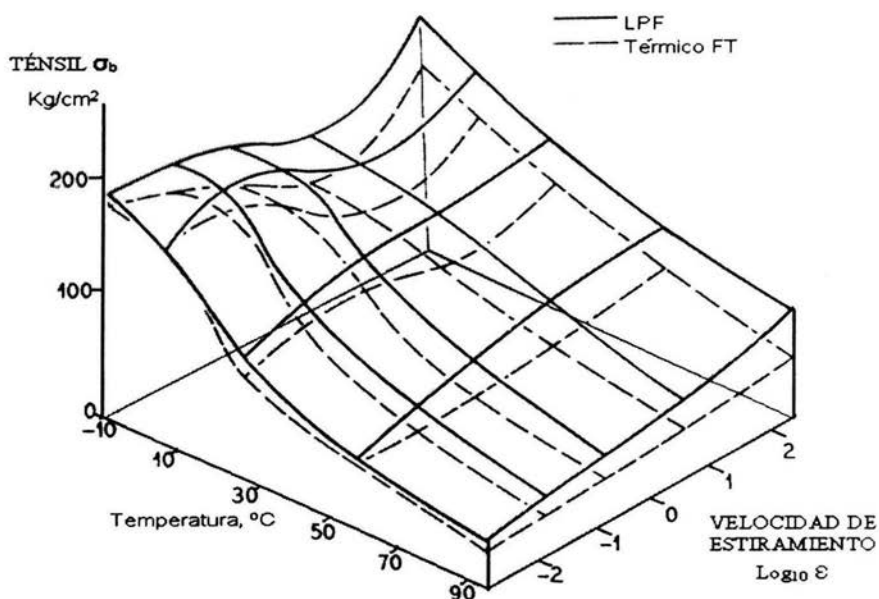


Figura 1.5. Diagrama de estiramiento-temperatura en vulcanizados de SBR reforzados con 75 phr (partes de componente por 100 de hule) de negros LPF y térmico FT ⁽¹⁴⁾.

El efecto del contenido de alquitrán en el compuesto se estudió extrayendo ambos negros con benceno desvolatilizándolos 1 hora a 850°C. También se hizo otro estudio donde el paso de la desvolatilización fue omitido. En la tabla 1.5 se observa que la extracción o la desvolatilización no tienen esencialmente ningún efecto en el tipo LPF pero que el retiro de alquitranes del térmico FT tiene un efecto marcado en las características de tensión-estiramiento. El módulo y la densidad de reticulación indican que este efecto es sobre todo el resultado del retardamiento de la vulcanización por los alquitranes absorbidos en el negro térmico.

Tabla.1.5. Efectos de extraíbles en negros de carbón en las propiedades de estiramiento ^c

NEGRO	LPF, XC-31				Térmico, FT			
	V _r ^a	módulo a 300% ^b (psi)	ténil (psi) ^b	elongación (%) ^b	V _r ^a	módulo a 300% ^b (psi)	ténil (psi) ^b	elongación (%) ^b
Directo sin Tratamiento	0.437	740	2800	770	0.425	930	2450	630
Extraído	0.438	750	2720	750	0.431	1140	2270	540
Desvolatilizado	0.436	710	2320	720	-----	-----	-----	-----

^a v_r, recíproco del volumen de hinchamiento (swelling) en n-heptano a 30°C (matriz con uniones cruzadas).
^b 45 minutos de vulcanización
^c receta: SBR-1500 100, Negro 75, ácido esteárico 1, S 1.75, CBS 1.3.

En la figura 1.6 se muestra que la fracción extraíble del negro térmico también afecta al comportamiento viscoelástico. El aumento del volumen en compuestos extruídos se indica como el cociente D_E/D_C = diámetro extruído / diámetro capilar. El aumento es

idéntico para los compuestos mezclados con LPF XC-31 original, XC-31 desvolatilizado y negro térmico FT desvolatilizado mientras que hay una diferencia significativa para los compuestos preparados con negros de tipo térmico directos sin desvolatilizar.

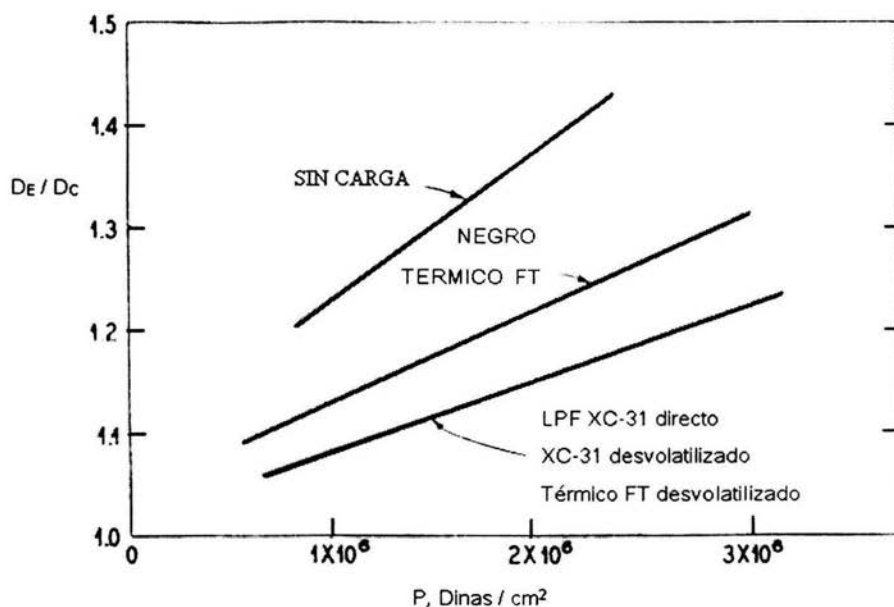


Figura 1.6. Aumento de volumen en compuestos base SBR-1500, extruídos dados a 100°C para una carga de 75 phr del negro de carbón ⁽¹⁴⁾.

El efecto retardador de la vulcanización de los negros térmicos se observa por los mayores requerimientos de azufre para alcanzar vulcanizaciones iguales contra otros negros. La influencia del nivel de carga es directamente proporcional: a mayor cantidad de negro usado se requiere mayor cantidad de agente vulcanizante.

El nivel efectivo de reforzamiento depende de la naturaleza del negro de carbón ya que la adsorción juega un papel principal en el sistema elastómero-negro de humo ⁽¹⁸⁾.

En general, los datos muestran módulos y valores de ténsil más altos y para los vulcanizados de negros LPF, especialmente en el estado mas bajo de vulcanización. La resistencia a la ruptura es similar excepto a estiramientos lentos y temperaturas moderadas donde los negros térmicos dan valores más altos.

Las aplicaciones de los diferentes grados de negros térmicos incluyen formulaciones particulares además de las recetas oficiales estándar. Un compuesto para hule de piso de llantas de camión consta de una mezcla de hules: butadieno-isopreno 70, SBR 30, negro térmico 42.5, N229: 22.5, aceite de procesamiento 25, ácido graso 2, aditivos 1.5, ZnO 3, antioxidante 4.1, S 1.4, y acelerador 1.2 phr (partes de componente por 100 de hule). Su durabilidad compite con las formulaciones clásicas a base de mezclas de solpreno-NR (cis-1,4-polibutadieno-hule natural) ⁽¹⁹⁾.

Cuando se usan formulaciones a base de homopolímeros se puede aumentar el nivel de carga del negro térmico desde 30 hasta 110 phr, sin detrimento de las propiedades de los vulcanizados ⁽²⁰⁾.

1.5.2 Usos seleccionados de negros de partícula grande.

La baja estructura y el modesto grado del refuerzo característico de estos negros permiten utilizarlos en grandes cantidades como cargas de relleno en las formulaciones de hule sin producir ni viscosidad alta, ni alta dureza (Shore), o elongaciones bajas del vulcanizado. Las aplicaciones de los negros térmicos de partícula grande o mezclas de ellos con los tipos LPF u otros negros más reforzantes encuentran amplia aceptación y son muy numerosas. Los artículos finales incluyen esferas, mangueras, tapetes, sellos, anillos y empaques, esponjas, juntas, moldes de neumáticos, figuras moldeadas, aislantes y chaquetas eléctricas, y una gama muy amplia de aplicaciones en artículos mecánicos como bandas transportadoras y bandas V, etc., así como artículos para el hogar, como por ejemplo: aislantes térmicos para refrigeración ⁽²¹⁾, o compuestos conductores a base de negros de carbón-polipropileno para aprovechamiento de sus propiedades electrotérmicas ⁽²²⁾. Los estudios efectuados incluyen negros seleccionados o mezclas de todos ellos en compuestos comerciales representativos.

El negro LPF XC-34 puede utilizarse en compuestos para cubiertas de llantas a base de hule natural, donde normalmente se utilizan N761, N774 y negros de horno del tipo SRF (semireforzante), por obtenerse un ténsil más alto y menor generación de calor, además de que por la baja estructura del XC-34 se pudo utilizar a cargas más altas que el SRF.

El negro LPF, XC-39, es similar en área superficial pero de más alta estructura que el XC-34. El alto módulo y elasticidad que resulta del XC-39 lo hace candidato a compuestos para cuerda de alambre en llantas. La comparación con los negros de canal

S300 (EPC) y S315 reveló varias propiedades deseables: módulo alto, ténsil aceptable, buena ruptura, muy baja generación de calor y buena resistencia a reventones que hacen al XC-39 atractivo para este uso. La adherencia al alambre de acero latonado fue casi tan buena como la del negro de canal S300 pero más pobre que la mostrada con el S315.

El interés en los negros LPF XC-31 y XC-33 radica en que son reemplazos potenciales de negros térmicos y se han estudiado tanto juntos como separados en numerosas y variadas aplicaciones. También se han realizado investigaciones para optimizar características con los negros LPF o para duplicar las propiedades obtenidas con los tipos térmicos.

En compuestos para llantas ambos negros XC-31 y XC-33 dieron buen balance de propiedades. Los negros LPF se usan mezclados con negros más reforzantes lo cual es común y frecuente en aquellas aplicaciones que requieren negros de partícula grande (Tabla 1.6). La combinación de negros resuelve los requisitos de las características con el mínimo costo. Una duplicación más cercana de las propiedades del compuesto que contiene el tipo térmico se puede obtener, si se desea, reduciendo los agentes vulcanizantes.

En una receta de lámina para limpiador de parabrisas, las características con los negros LPF, XC-33 y XC-31, fueron similares a los tipos térmicos a excepción de un módulo más alto y una elongación mas baja, se puede obtener una mejor duplicación de los tipos térmicos aumentando el nivel de aceite con el negro XC-33 o para ciertas propiedades usando XC-33 solamente, la vida de flexión se mejora notablemente por cualquiera de los dos últimos cambios.

Tabla.1.6. Negro térmico y LPF en compuestos para llantas

	LPF		Térmico
	XC-33	XC-31	MT
Negro ^a Carga, phr	40	40	40
Philblack N600	35	35	35
Propiedades físicas ^b			
Compresión permanente, %	21	22	23
Módulo a 200%, psi	1390	1380	1240
Ténsil, psi	1900	1800	1800
Elongación, %	320	280	300
Ruptura, lb/in.	120	100	110
Ruptura a 200°F (93°C), lb/in.	30	20	10
Dureza Shore A	67	66	66
^a Nivel de carga total de negros 75 phr. ^b Vulcanización: 30 minutos a 307°F (153°C)			

Los negros térmicos y el LPF XC-31 son intercambiables en recetas de moldes internos para vulcanización de neumáticos y aunque el producto LPF dio un módulo más alto y una elongación más baja, estos parámetros se pueden ajustar bajando o aumentando los agentes vulcanizantes y el nivel de aceite respectivamente.

El negro LPF, XC-31, también dio buenas características en mangueras y recipientes para líquido de frenos, pero haciendo otra vez los ajustes indicados. Los resultados típicos se muestran en la tabla 1.7, en ella se observa que la solución se tiene a un nivel de ajuste intermedio.

Tabla 1.7. Ajuste de negros LPF y térmico en compuesto de mangueras y recipientes para líquido de frenos

Negro	Térmico FT	LPF	
		XC-31	XC-31
Vulcanizantes, (%)	100	100	80
Módulo a 300%, (psi)	1350	1500	1200
Ténsil, (psi)	2350	2340	2380
Elongación, (%)	590	530	670
Dureza Shore A	63	64	63

En una receta de tapetes para automóvil (artículos donde los negros de carbón se usan mezclados con pigmentos minerales), cargada con una mezcla de arcilla y negros de partícula grande, se pueden obtener propiedades de los vulcanizados y características del producto terminado altamente satisfactorias, ajustando la proporción negro/arcilla.

Las aplicaciones especiales y usos recientes en nuevos campos fuera de la industria hulera, son también numerosas aunque de menor consumo masivo. Para fines ilustrativos se incluyen los siguientes ejemplos:

Tintas base acuosa con permanencia prolongada y alta resistencia al agua. El negro de carbón se puede usar directo o previamente tratado para tener grupos hidrofílicos aniónicos que lo hacen autodispersable ⁽²³⁾.

Baterías alcalinas, cuyo ánodo consta de: un negro conductor 10, resina 5 y negro térmico 85 partes. Los diámetros de las partículas van de 100-800 nm con un área superficial promedio $\leq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ⁽²⁴⁾. En porcelana china laqueada de negro se obtiene un mejor acabado por adición a la laca de 3 a 4% de negro de carbón, con lo cual se logra una baja decoloración de la película y se facilita la aplicación con brocha o pincel ⁽²⁵⁾.

La aplicación más extendida es rociando con aerosoles y en esta forma se utilizan negros térmicos con un diámetro promedio de partícula $\leq 3\mu\text{m}$, por ejemplo en acabados de refractarios a base de negros térmicos y MgO ⁽²⁶⁾. Si esta dispersión se desea de alta estabilidad y sin asentamiento, a la formulación se le agrega cloruro de calcio como agente floculante ⁽²⁷⁾. Control de plagas mediante pesticidas de alta estabilidad y efectividad. Su composición básica incluye: el pesticida, un ligante hidrosoluble dispersable y el negro de carbón (o carbón activado, u óxido de hierro negro). La presentación puede ser sólida o líquida, es segura en manejo y aplicación ya sea espolvoreándola o asperjándola ⁽²⁸⁾.

2. PROCESOS DE OBTENCIÓN.

2.1 Bosquejo histórico. ⁽²⁹⁾

El proceso de negro de humo (lampblack) es el más antiguo de todos los negros conocidos.

El uso del negro de humo como pigmento se remonta a épocas prehistóricas.

El punto más antiguo de referencia que se tiene sobre el negro de humo data en el papiro de Ebers que menciona la tinta negra. La vivienda y los objetos de las paredes de las cavernas del antiguo Egipto fueron adornados con pinturas y lacas que contenían negro de humo.

El proceso más viejo y practicado en China cerca del año 3000 A.C. consistió en la combustión parcial de los aceites vegetales en lámparas pequeñas con tapas de cerámica ^{(30),(3)}.

Antes del 2000 A.C., el negro de humo fue utilizado casi exclusivamente como pigmento o agente para colorantes en tintas, pinturas, etc., siendo virtualmente su única fuente el humo que afectaba a las cubiertas de las lámparas de las cuales el negro de humo que se adhería era quitado cuidadosamente.

Vitruvius en el año 80 A.C. 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.

De la Edad Media al siglo XVIII no se aprecian tendencias o cambios distintivos en el patrón de uso.

Hasta 1870 el negro de lámpara era el único proceso comercial, y debido a esto la palabra del negro de humo se utiliza como nombre genérico para el negro de carbón. En el proceso del negro de humo, los aceites se queman en cacerolas abiertas, con un bajo suministro de aire restringido. El humo pesado, cargado con carbón se pasa por una serie de compartimientos de filtros fijos, de los cuales se recuperan los flóculos de carbón depositados.

Antes de 1870 ya se sabía que el negro de humo de la cubierta con una energía y una propulsión mucho más altas se podría recuperar subventilando las llamas del gas que iluminaban y que afectaban a una superficie fría. Estos negros de gas condujeron al desarrollo del proceso de canal, nombre que derivaba de los canales de hierro usados para la colección de los negros de humo depositado por el choque de millares de pequeñas llamas luminosas que se quemaban en una atmósfera restringida de aire. Este proceso dominó esa industria por más de 50 años ⁽³⁾.

A 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 utilizaba principalmente por su color, o mejor dicho, técnicamente por su ausencia de color.

Hacia 1899 se introdujo el proceso del negro de canal para hacer negros de humo a partir de gas natural.

Cerca de 1910, el descubrimiento de la capacidad del negro de humo para reforzar los compuestos de hule, especialmente la capacidad de mejorar la calidad del hule que usan los neumáticos automotores, condujo al gran crecimiento subsecuente de la industria del negro de humo. Este refuerza los compuestos de hule y ha seguido usándose en gran parte del campo de los pigmentos por su persistencia en el tono. Por esta fecha se encontraron otros grados de

negro que reforzaban excelentemente al hule natural, y el descubrimiento subsecuente de grandes fuentes de gas natural barato en Louisiana y Texas hizo su producción económica, la producción anual en 1910 alcanzó una cifra de 12,000 ton métricas.

En 1912 se inicia una nueva era en el negro de humo, cuando se descubre 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 ton métricas por año. La primera empresa hulera que se inició en el uso del negro de humo, requirió un contrato anual de 500 ton métricas; en este punto el crecimiento fue gigantesco y rápido ⁽³¹⁾.

Durante 1920, otros dos procesos fueron introducidos, también usando el gas natural, la producción en ese año era de 25,000 ton métricas. El proceso del negro térmico proporciona negros de partículas grandes con baja capacidad de refuerzo. Tales negros son atractivos como cargas de bajo costo para el hule y los plásticos, debido a su combinación única de características (módulo bajo en compuestos, baja generación de calor y refuerzo), se usa a cargas altas para aplicaciones especiales. El proceso de horno con gas produjo negros semireforzantes convenientes todavía para otras aplicaciones de hule, pero su papel ha sido desplazado en parte por el proceso del horno con aceite. Así durante la primera mitad del vigésimo siglo la mayoría del negro de humo fue hecho con gas natural ^{(3),(4)}.

Debido a que el carbón obtenido de gas natural rendía en una gama del 1-5% y la contaminación atmosférica era severa, este proceso llegó a estar extinto. La planta de negro de canal en los Estados Unidos fue cerrada en 1976. En 1926 había 33 productores en Estados Unidos.

Poco tiempo después fueron construidas las tuberías de larga distancia, había poco uso para el gas natural y en el Oeste de Texas se vendió en los precios de hasta sólo 0,5 a ¢3/1000ft³. Esto era una consideración importante para la industria del negro de canal cuya producción oscilaba en un orden del 5% en peso (2lb/1000ft³) para los grados de hule e incluso menos para los grados de color. Sin embargo, el desarrollo de industrias alimentadas por las tuberías de alta presión ha conducido a un aumento constante para el gas natural. La previsión de esta ocurrencia dió ímpetu a la búsqueda de un proceso más eficiente para hacer negros de humo que refuercen. La investigación comenzó en 1937 por R. D. Snow y siguió con el Dr. J. C. Krejci, ingeniero químico joven asociado de Snow, sobre el proceso del horno con aceite. (En 1974 la División de Hule de la Sociedad Química Americana concedió a Krejci la medalla Charles Goodyear por su trabajo pionero sobre el proceso del horno con aceite). Por 1941 las cantidades experimentales de negros de horno con aceite con buenas características de reforzamiento estaban disponibles, y por 1943 el primer proceso comercial de horno con aceite fue desarrollado y puesto completamente en operación por Phillips Petroleum Company en Borger, Texas. Los primeros negros de horno con aceite fueron satisfactorios para el hule sintético, un producto también en su infancia en ese entonces pero creciendo rápidamente bajo presión de las necesidades de la Segunda Guerra Mundial.

Al inicio de la Segunda 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 ^{(3),(4)}.

La extensión de la industria del hule sintético más el desarrollo de la capacidad del proceso del horno con aceite de hacer una multiplicidad de negros de humo de características deseadas ha dado lugar a un crecimiento constante de la producción del negro de horno con aceite a través del mundo. Al mismo tiempo, la producción de negro de canal ha declinado agudamente debido a los precios de la gasolina que van en aumento, los problemas ambientales de la contaminación, y porque los negros de horno con aceite pueden substituir a los negros de canal en muchos usos.

Antes de la Primera Guerra Mundial el negro de humo era utilizado casi exclusivamente como pigmento negro de las tintas de impresión, de las pinturas, y de los esmaltes. El acontecimiento singular que cambió la industria de un fabricante pequeño del producto de la especialidad al productor grande en volumen de una materia prima vital, fue el descubrimiento del reforzamiento del hule en 1904. Los automóviles y las industrias de neumáticos se ampliaron rápidamente, y había una larga demanda de automóviles que utilizaban neumáticos.

El uso del negro de humo como un reforzador para el hule satisface esta necesidad que proporcionaba utilizar neumáticos más durables por largo tiempo. El uso del negro de humo en neumáticos sigue siendo el uso más importante, juntando las fortunas de la industria del negro de humo al de la industria de los automóviles.

En el año de 1950 los procesos de fabricación existentes son el de negro de lámpara, negro de humo de canal y negro de horno con aceite, en estos años los negros de humo que se producen son utilizados para productos de hule como mangueras, neumáticos, bandas, bujes, empaques, etc.

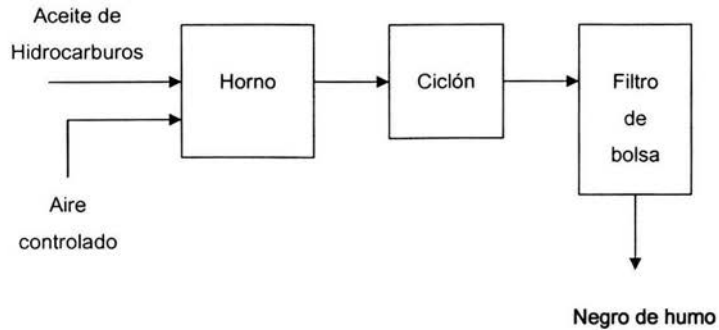
Por el año de 1974 la producción total del negro de humo del mundo libre, era estimada del orden de 7,500 millones de libras (3.4 millones de toneladas) por año, cerca del 45% se produjo en los Estados Unidos. Las aplicaciones principales para esta enorme producción anual son aproximadamente del 59% para reforzar los agentes en los neumáticos de hule; 35% es para el caucho de uso distinto de neumáticos; y el 6% es para los usos distintos de hule tales como pigmentos para tintas, pinturas, colorantes y relleno para plásticos.

En los 90s el 90% de negros se produce por medio del proceso de negro de horno con aceite y para el 10% restante se emplean los procesos de negro de canal, negro de humo con gas y negro de humo. En donde la mayor producción del 90% es utilizada en la industria llantera y de partes ahuladas y el otro 10% se emplea en las aplicaciones de tintas, pinturas, etc. (2).

2.2 Negro de humo.

El proceso del negro de humo tiene la distinción de ser el más viejo y primitivo de los procesos de negros de humo que todavía se practica. Las técnicas chinas empleadas y las de los egipcios son similares a los métodos modernos que recogen el negro de humo de sus depósitos en superficies frescas.

Proceso de negro de humo:



Básicamente, en este proceso, aceites de hidrocarburos como los aceites de creosota, de petróleo combustible, son quemados con aire insuficiente para obtener una buena combustión;⁽⁷⁾ el proceso consiste en varios líquidos ardientes o las materias primas fundidas en grandes recipientes abiertos de 0.5 a 2 metros de diámetro y en recintos de ladrillo provistos de un tubo de 16 centímetros con un suministro de aire restringido. El humo de las cacerolas ardientes pasa a través de los compartimientos a baja velocidad donde el negro de humo es desprendido por los arados impulsados por un motor. En instalaciones modernas el negro es separado por ciclones y filtros. Variando el tamaño de las cacerolas de la hornilla y la cantidad de aire de combustión, se puede controlar el tamaño de partícula y el área superficial dentro de límites estrechos ⁽³⁾.

En Estados Unidos los aceites de alquitrán o los aceites de petróleo se queman con aire restringido para formar negro de humo; un horno conveniente se muestra en la figura 2.1.

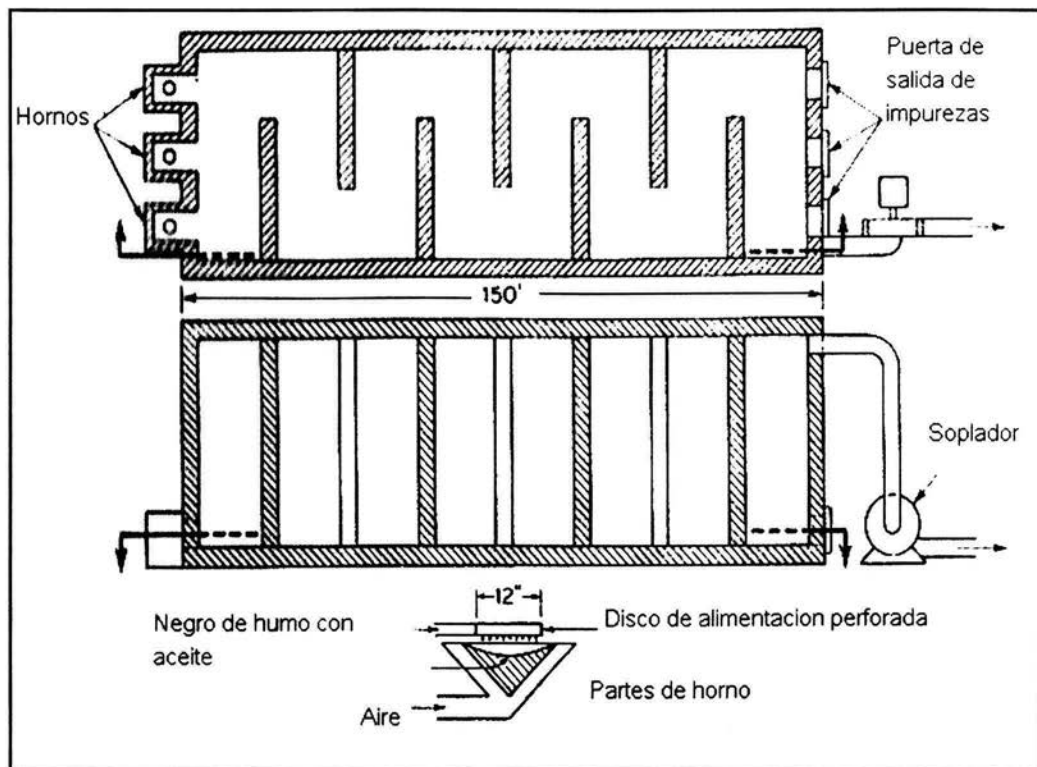


Figura 2.1. Esquema de un horno para la fabricación de negro de humo (32).

El hollín se recoge en grandes cámaras, de donde se extrae el negro de humo crudo, el cual se mezcla con alquitrán, se moldea en forma de ladrillos, o aglomerados completos, y se calcina a una temperatura de 1000°C. Las compactaciones calcinadas se muelen hasta obtener un polvo fino. Algunos hornos quitan impurezas ocluidas por calcinación en la corriente de gas formada en los hornos.

Las escobillas de carbón para uso en maquinaria eléctrica son fabricadas mezclando el negro de humo con breá para formar una masa plástica. A esta mezcla se le puede agregar coque de petróleo o grafito para impartirle características especiales. Se forman planchas o bloques de los cuales se tornean las escobillas por extrusión o por moldeado de alta presión, y

estas planchas frescas son después cocidas en el horno a una temperatura alta durante varios días para eliminar la materia volátil ⁽³³⁾.

Algunos grados se calientan en hornos eléctricos a temperaturas de hasta 3000°C (5432°F) para convertir el carbón amorfo en grafito blando, cristalino que reduce la fricción, aumentando la vida y mejorando generalmente la calidad del producto (por ejemplo grafito manufacturado) ⁽³²⁾.

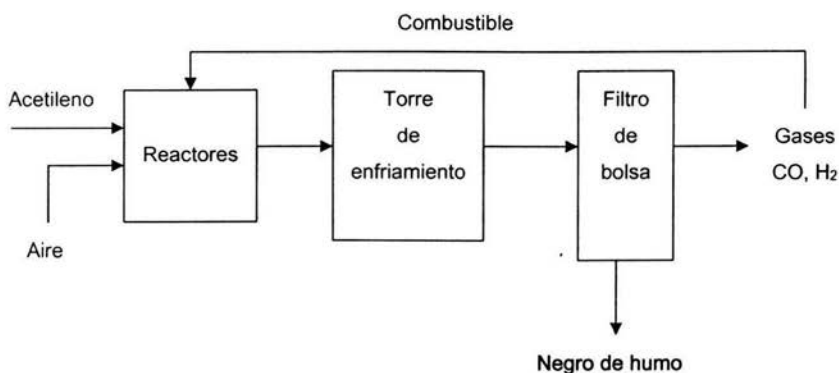
Cuando se desean carbones para producción especial, se moldea por extrusión una mezcla de coque de petróleo y de carbón térmicamente descompuesto que es moldeada en forma tubular. Este tubo se cuece en un horno a 1450°C y un núcleo de material seleccionado es introducido y forzado hasta su centro y se calcina nuevamente. El tipo de radiación emitida en gran parte depende de la materia prima que se emplea, que es con frecuencia una mezcla de polvo de negro de humo, de óxidos de tierras raras o alcalinotérreos y fluoruros, con alquitrán de carbón como aglutinante ⁽³³⁾.

Los negros de humo tienen características similares a los negros de horno con aceite de área baja. Un negro de humo típico tiene un diámetro de partícula en promedio de 65nm, un área superficial de 22m²/g, y una absorción de dibutilftalato (DBPA) de 130mL/100g. La producción es pequeña, sobre todo en el Este y Occidente de Europa. Su uso principal está en pinturas, como pigmento de teñido donde se desea el tono azul. En la industria del hule, el negro de humo encuentra algunos usos especiales ^{(3), (35)}.

2.3 Negro de acetileno.

El alto contenido de carbón en el acetileno (92%) y su propiedad de descomposición exotérmica a carbón e hidrógeno lo hace una materia prima atractiva para la conversión a carbón. El negro de acetileno se produce por un proceso de descomposición térmica continua a presión atmosférica y 800-1000°C en los condensadores de metal refrigerados por agua, alineados con el material refractario.

Proceso de negro de acetileno:



El proceso consiste en alimentar acetileno a los reactores calientes. La reacción exotérmica requiere refrescarse con agua para mantener una temperatura constante en la pirólisis. La corriente cargada de negro de humo con hidrógeno se refresca enseguida por la separación del negro de humo del gas conteniendo CO e hidrógeno. El gas se quema y se utiliza como combustible. Después de separarse de la corriente del gas el negro de acetileno es muy mullido con una densidad a granel de solamente 19 Kg/m³ (2 lb/ft³). Es difícil de condensar y resiste la peletización.

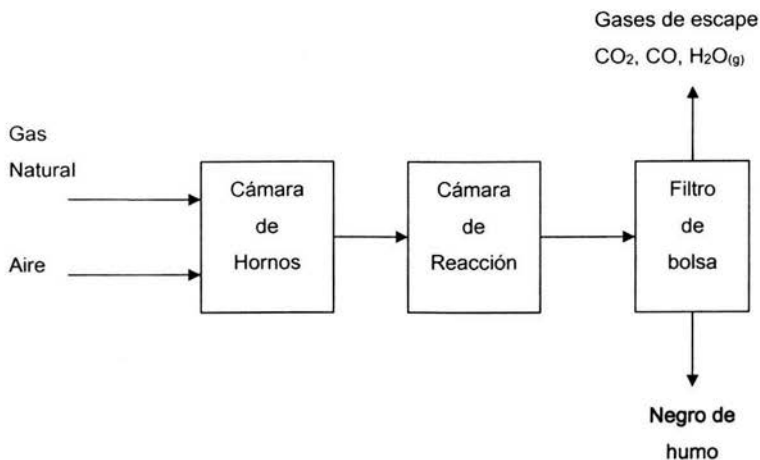
Los grados comerciales se comprimen a varias densidades a granel hasta 200 kg/m³ (12,5 lb/ft³). El negro de acetileno es muy puro con un contenido de carbón del 99.7%, tiene un área superficial cercana a 65 m²/g, con un diámetro medio de partícula de 40nm, y un alto valor de DBPA de 250mL/100g, pero estructura algo débil, es el más cristalino o grafitico de los negros comerciales. Estas características únicas dan lugar a la alta conductividad eléctrica y térmica, a su baja absorción de humedad, y a la alta absorción líquida.

El proceso de formación del negro de acetileno se ha estudiado usando como materias primas adicionales: etileno, y diacetileno, mediante su pirolisis isotérmica. El diacetileno mostró un mayor rendimiento por su mayor contenido de carbón ⁽³⁵⁾.

El negro de acetileno se utiliza en las baterías eléctricas de pila seca de baja y alta capacidad. El hule reforzado con negro de acetileno da características eléctricamente conductoras a los cojinetes de calentamiento, a las cintas, a los impulsores de correa antiestáticos y a las bandas transportadoras. Es también útil en plásticos eléctricamente conductores tales como interferencia magnética eléctrica (EMI) que cierra blindajes ⁽³⁾.

2.4 Negro de canal o rodillo.

Proceso de canal a partir de gas natural:



De la Primera a la Segunda Guerra Mundial, el proceso de negro de canal produjo la mayoría del negro de humo utilizado por todo el mundo para artículos de hule y como pigmento.

El negro de canal, uno de los tipos principales de negro de humo, se produce por llamas pequeñas provenientes de la combustión incompleta de gas natural, se forma en la parte inferior del canal de acero por el choque de las llamas en un metal relativamente frío, el negro de canal proviene de los canales de hierro o de acero usados para recoger el negro de humo depositado ⁽³⁶⁾. En lugar de gas natural, también se utilizan como materia prima, los aceites altamente aromáticos del antraceno o bien una mezcla de ambos o de gas natural y todo tipo de aceites pesados del petróleo, los cuales se precalientan en una cámara a 150-300°C y en seguida se alimentan a la cámara de reacción en la zona de formación del negro de canal. El

negro se raspa de los rodillos incluidos a la caja de acero y los gases de escape se pasan a través de los filtros de bolsa donde se recoge el negro adicional ⁽³⁷⁾.

La mitad del negro se deposita en los rodillos, los gases de escape purificados se mandan a la atmósfera, los aceites usados en este proceso requieren alto calentamiento y se deben vaporizar y transportar a un extenso número de hornillas pequeñas por medio de un gas portador combustible. La producción del grado para hule es del 60% y del 10-30% para los grados de color de alta calidad. Las características de los negros obtenidos por procesos de rodillo son básicamente similares a las de los negros de canal. Tienen un pH ácido, un contenido volátil cercano al 5%, un área superficial cercana a 100 m²/g y un diámetro medio de partícula de 10-30nm. Los grados con tamaño de partícula más pequeña se utilizan como negros para color (pigmento) y el grado de 30nm se utiliza en el hule ^{(3), (34)}.

2.5 Proceso de horno con aceite.

Este proceso se basa en la combustión parcial de hidrocarburos residuales aromáticos líquidos, fue introducido primero en los Estados Unidos al final de la Segunda Guerra Mundial. El uso de este proceso entonces denominado de canal (choque) y de horno con gas se extendió rápidamente por que dió mayores producciones y mejor calidad de los productos. Era también independiente de la fuente geográfica de materias primas, de una limitación en el proceso de canal y de otra dependiente del proceso de gas natural, haciendo posible la localización mundial de la fabricación más cercana a los clientes de neumáticos,

ambientalmente favoreció la eliminación de la contaminación atmosférica de partículas y era más versátil que el resto de los procesos competitivos.

Consta de tres etapas básicas: la primera donde se forma un gas de combustión, la segunda donde se forma el negro y la tercera donde la reacción se para rápidamente (apagado) (38).

El proceso básicamente consiste en atomizar la materia prima en la zona de combustión del reactor en donde el gas natural y el exceso del aire precalentado crea un ambiente de alta temperatura de 1200°C a 1900°C que vaporiza la materia prima y la desintegra inmediatamente, formando la mayor parte del negro de humo y el hidrógeno. La materia prima restante reacciona con el exceso de oxígeno en la corriente primaria de combustión para mantener la temperatura de reacción en la formación de carbón.

En algunos reactores varias corrientes de la materia prima se atomizan radialmente en los gases de combustión a alta velocidad. La mezcla de reacción se debe enfriar rápidamente con agua asperjada para bajar la temperatura y prevenir pérdidas por oxidación de negro de humo, el bióxido de carbono y agua, son productos de las reacciones de la combustión. El humo caliente denso de negro de humo de los reactores, entra al precalentador del aire donde transfiere energía térmica para precalentar al aire de la combustión primaria. En este punto los productos de la combustión con una temperatura más baja se enfrían por segunda vez y se les baja la temperatura en una torre de enfriamiento de la cual entran en el filtro de bolsa que separa el negro de humo de los gases. Puesto que los gases finales se componen principalmente de agua, nitrógeno, hidrógeno, dióxido y monóxido de carbono; tienen valor calorífico como combustible para suplir al gas natural usado para precalentar la materia prima y

para calentar los secadores del peletizador. El gas final frecuentemente se quema y se le eliminan partículas materiales antes de ser descargado a la atmósfera ⁽³⁹⁾.

El negro de humo mullido del filtro de bolsa se agita mecánicamente para aumentar su densidad a granel y después se transporta a los peletizadores húmedos donde se agrega agua para transformar el producto en gránulos mojados ⁽⁴⁰⁾. El secado del peletizado se lleva a cabo en tambores rotativos y se realiza para algunos usos especiales. Los peletizados mojados se secan en un secador rotatorio después de lo cual el producto acabado va a los tanques de almacenaje para ser enviados a granel o en sacos. Un diagrama de flujo simplificado de este proceso se presenta en la figura 2.2.

El negro de horno con aceite obtenido muestra típicamente una superficie específica de 10 a 35 m²/g. Absorción de DBPA 40-180mL/100g y agregados con distribución de tamaño de partículas ≥ 340 nm. El producto obtenido del aceite recuperado en el proceso y reciclado para someterlo a una segunda combustión mostró una superficie específica de 20m²/g, número de yodo 16m²/g, absorción DBPA 141ml/100g, lo que favorece el uso de estos productos como cargas de relleno en hules, además de las propiedades mecánicas impartidas a los vulcanizados ^{(41),(42)}.

2.4 Materia de partida.

Las materias de partida son hidrocarburos aromáticos viscosos constituidos por compuestos aromáticos polinucleares y ramificados con cantidades más pequeñas de parafinas e insaturados. Las materias preferidas son ricas en aromáticos conteniendo coque y otros materiales arenosos, concentraciones bajas de asfaltos, azufre, y metales alcalinos. Otras limitaciones son las cantidades disponibles a largo plazo, uniformidad, facilidad de transportación, y el costo. La capacidad de manejar tales aceites en tanques, bombas, líneas de transferencia e inyectores de aerosol, son también requisitos fundamentales ⁽³⁾.

En general las plantas industriales extienden el uso como materias primas a subproductos gaseosos, aceites combustibles, residuales, pesados, gasolinas recuperadas hidrocarburos para quemadores, etc. Todos ellos son quemados en el horno que actúa como generador de viento con el aire y como fuente de calor ⁽⁴³⁾.

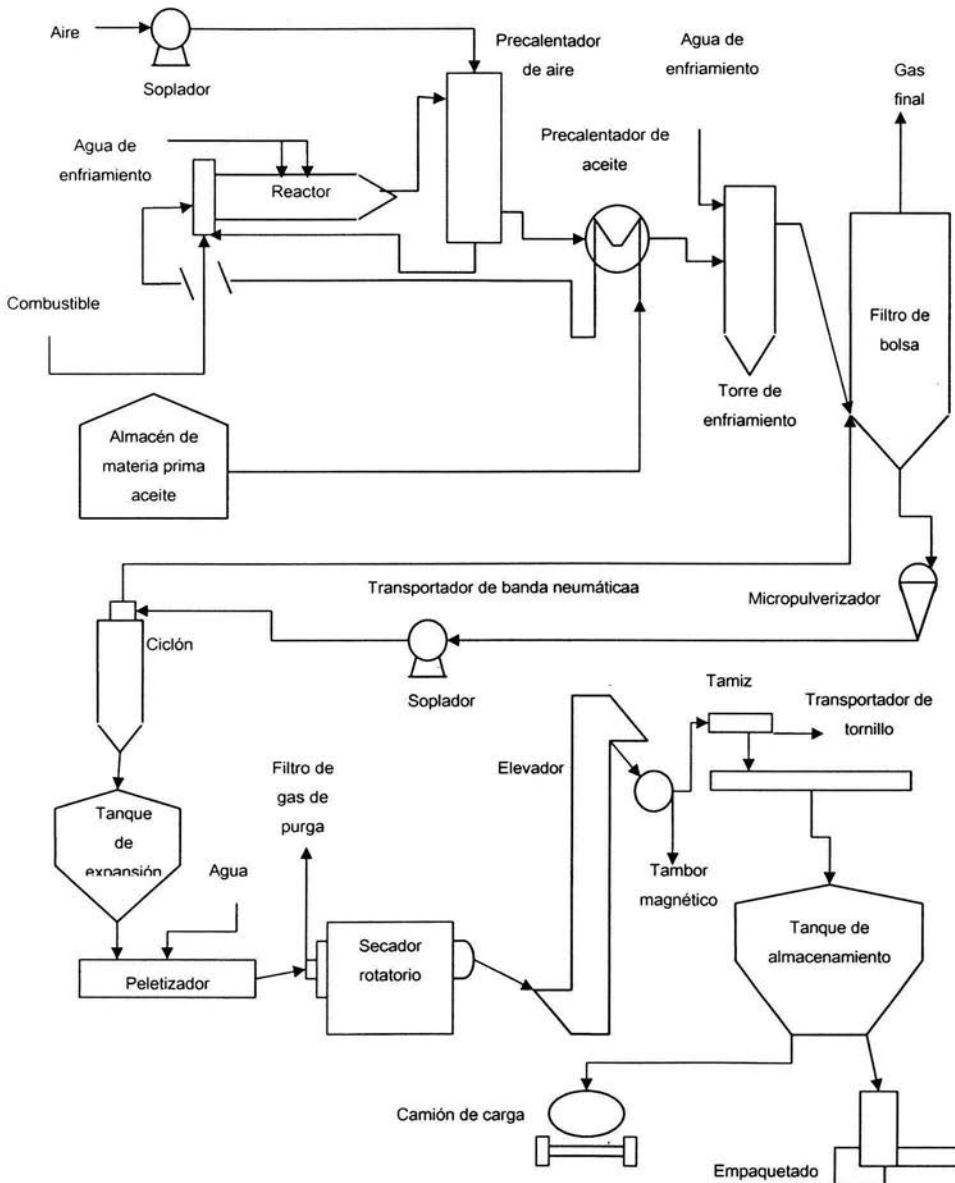


Figura.2.2. Diagrama del proceso de negro de horno con aceite

3. PROCESO DEL NEGRO TÉRMICO (LPF).

3.1 Introducción.

El negro térmico es un negro de horno con aceite, de partícula grande.

Los negros de humo con áreas superficiales específicas cercanas a 7-150 m²/g bien podrían llamarse el espectro de los negros de humo para la formulación de hules. Por muchos años la porción de este espectro que abarca principalmente negros para llantas y que incluye algunos negros menos reforzantes (arriba de 27m²/g), ha sido dominada por el proceso continuo de negros de horno con aceite. Sin embargo, debajo de este rango, los procesos con gas han prevalecido. En realidad, los negros de partícula más grande, cercanos al intervalo de 7 a 14m²/g se han producido por un sistema de calefacción indirecta, del cual se originó el nombre de negro térmico.

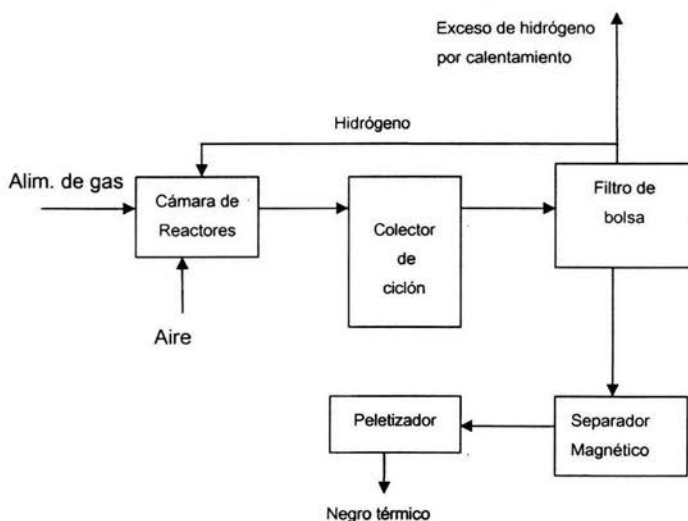
Los conceptos básicos en el desarrollo del proceso de negro térmico fueron: combustión de hidrocarburos como materia prima y para producir energía, combustión con insuficiencia de aire para reducir emisiones de CO₂ y al mismo tiempo producir carbón puro ⁽⁴⁴⁾.

La extensión del proceso de negro de horno con aceite que incluye al negro térmico fue un blanco lógico para la investigación. Entre los objetivos estaban: (I) producir negros iguales o mejores que los tipos LPF pero no tan diferentes que no puedan hacerse fácilmente, (II) usar al máximo la flexibilidad en operación del tipo de horno con aceite, permitiendo que los negros se hagan libres de alquitrán y con una amplia variedad de combinaciones de área y estructura, (III) para mantener la eficacia y las características de alto rendimiento del proceso, y (IV) desarrollar

un proceso que incorporara las facilidades existentes de colección y manejo, y que tuviera un mínimo de problemas de contaminación del aire y del agua.

3.2 Descripción.

Proceso Térmico a partir de gas natural ⁽⁴⁵⁾.



Reacción que se lleva a cabo: $\text{CH}_4 - \text{C} + 2\text{H}_2$

El proceso del negro de horno con aceite de partícula grande se desarrolló en los laboratorios de Phillips Petroleum Co. e inició su producción en 1971. Las letras LPF para horno de partícula grande se acuñaron para describir la nueva familia de los negros producidos. Esta familia abarca una gama de área superficial específica de 7 a 22m²/g. La estructura así como el control del tamaño de partícula son características importantes del proceso, alcanzándose de

25-120cc/100g como valores de la absorción de dibutilftalato (DBP) ASTM. El contenido de sustancias extraídas de negros térmicos es mínimo. El proceso se relaciona directamente al de horno con aceite convencional, usado para producir sobre todo negros para neumáticos y puede ampliarse para incluir una gama de áreas superficiales de 22 a 30 m²/g o mayores.

Este proceso depende de la descomposición térmica de hidrocarburos en estado gaseoso en ausencia de aire o flamas al igual que el proceso de acetileno. Industrialmente a estas reacciones de pirólisis que se llevan a cabo se les denomina "cracking".

En este proceso se emplean dos reactores, por que mientras en uno de los reactores se produce negro de humo en el otro reactor de igual diseño se calienta una mezcla estequiométrica de aire y gas. Cuando el refractario del primer reactor se enfría por debajo de una temperatura óptima de desintegración, la unidad se halla en un ciclo de calentamiento y el otro reactor se pone en el ciclo de operación ⁽⁴⁶⁾.

El proceso es cíclico, o de tipo batch cuando se usa como materia prima gas natural o gas de horno de coque.

Un proceso similar de uso limitado emplea hidrocarburos líquidos pesados. Los negros son producidos en una atmósfera controlada no oxidante sobre el refractario calentado previamente y luego se excluye el aire y el combustible, aprovechando el calor acumulado en la zona de reacción.

Un diagrama de flujo de una unidad moderna de negro térmico se muestra en la figura 3.1. La sección del reactor consiste en dos hornos refractarios en línea accionados por el tablero de control. Los hornos pueden tener de 12 a 15 pies de diámetro y de 25 a 35 pies de altura. La operación de cada horno es cíclica, consiste en un ciclo de calentamiento seguido por

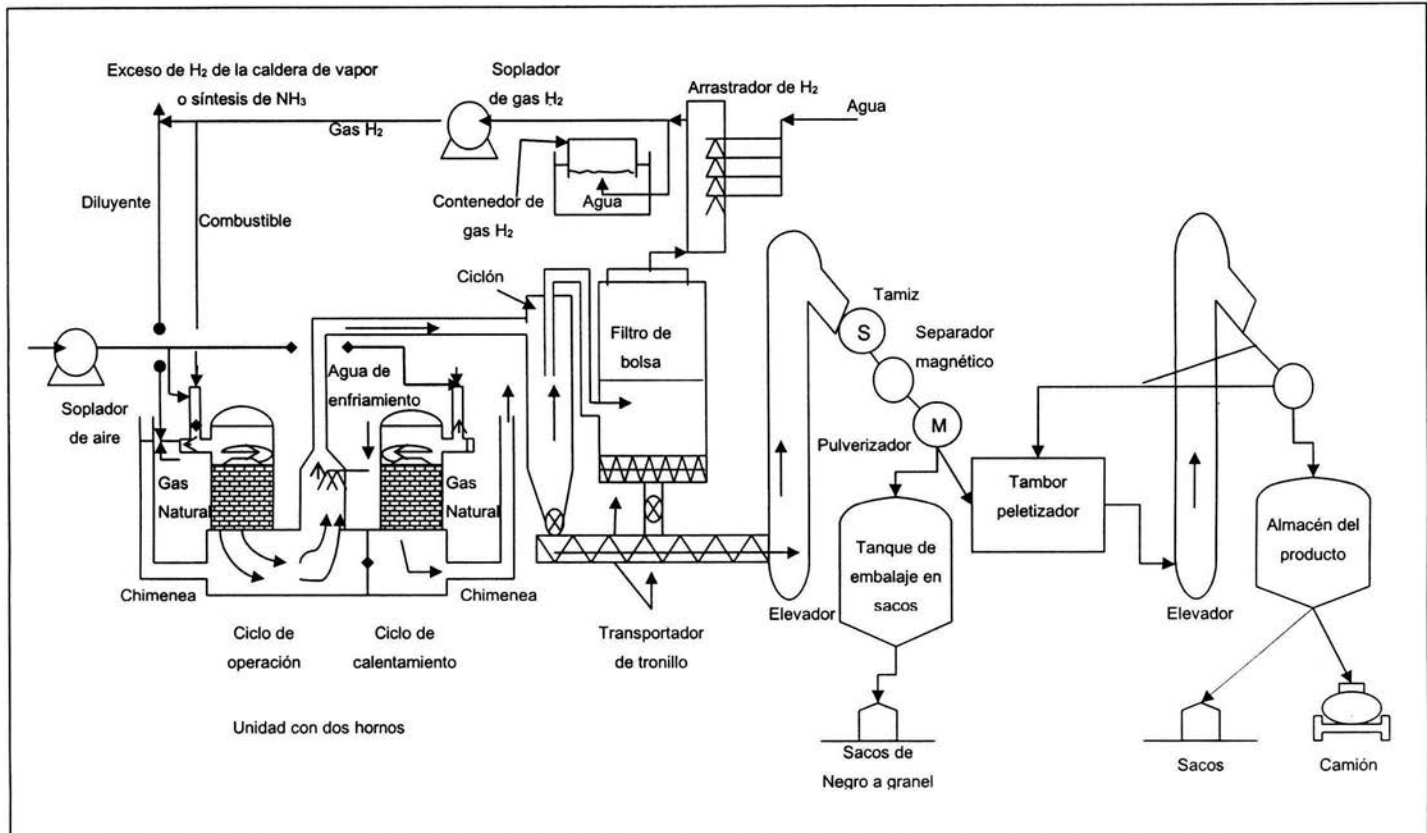


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso térmico (gas natural como materia prima).

un ciclo de operación produciendo negro térmico por el cracking del gas natural. Mientras que un horno está en el ciclo de calentamiento, el otro está en el ciclo de operación y viceversa, dando por resultado un razonable flujo continuo de negro al equipo en sentido descendente.

El calor requerido para la reacción es provisto durante el ciclo de calentamiento por la combustión completa del gas y los hidrocarburos en la proporción estequiométrica de aire, el calor existente se almacena a una temperatura de 1316 a 1538°C con los gases de combustión de la chimenea. El gas combustible es el gas rico en hidrógeno a partir de los ciclos de operación. En la conclusión del ciclo de calentamiento, el gas combustible y el aire son sofocados, el gas natural se introduce para iniciar el ciclo de operación, y el efluente se encamina al sistema de recuperación. En la conclusión del ciclo de operación se cierra la alimentación del gas natural y el horno se purga brevemente con el gas combustible para eliminar el negro depositado en la superficie de trabajo y mejorar la producción. Entonces se admite el aire, iniciando el ciclo de calentamiento, y el otro reactor es cambiado de ciclo de calentamiento al ciclo de operación.

Cada horno se alterna de ciclo de operación a ciclo de calentamiento automáticamente cada 5 minutos por medio de contadores de tiempo de ciclo y válvulas asociadas. Las unidades más nuevas son diseñadas para la operación de los hornos, según lo indicado en el diagrama de flujo, de ambos ciclos de operación y de calentamiento.

El gas más el efluente del ciclo de operación está constituido por 85 a 90% de hidrógeno más metano e hidrocarburos pesados. El gas lleva el negro de humo a una torre de enfriamiento donde el gas y el negro son enfriados por los aerosoles de agua, y después a los separadores ciclónicos y un filtro de bolsa para recoger el negro.

El gas efluente del filtro es enfriado más a fondo y deshumedecido en un depurador de agua, y comprimido a 2.5lb/in² para recircular a los hornos como combustible o como diluyente para el gas natural cuando se produce negro térmico. Un gas retenido proporciona el avance y el almacenamiento por el exceso del gas que se pueda utilizar para la generación de vapor o en la síntesis del amoníaco.

El negro recolectado se maneja por medio de transportadores de tornillo, un elevador, pasado por el tamiz, por un separador magnético, y alimentado a un pulverizador. Después el negro se entarima antes de ser enviado o empaquetado como negro flojo usando un embalador de taladro.

Para el negro térmico medio, la materia prima de gas natural se alimenta sin diluirse.

El tipo no manchante requiere temperaturas del horno levemente más altas y velocidades más bajas para eliminar totalmente los hidrocarburos pesados que se depositan sobre el negro y conducen a mancharse. Para producir negro térmico fino, un volumen del gas natural se diluye con dos volúmenes de gas efluente rico en hidrógeno. Esta dilución produce el área superficial más alta y una partícula de prueba más pequeña de negro térmico fino. Las producciones de negro térmico medio son de 18 a 20lb por 1000ft³ std de gas natural; las de térmico fino son algo más bajas.

Una planta en el Reino Unido produce negro térmico medio de la misma materia prima de aceite que se utiliza en el proceso de negro de horno con aceite. La operación es similar a la descrita con las siguientes variantes. El aceite sirve como combustible para el ciclo de calentamiento así como materia prima para el ciclo de producción. En el ciclo de producción el aceite se mezcla con vapor para promover la vaporización. La secuencia de ciclo total de un

horno es 2.5min. de calentamiento, 2.5min. de operación, 1min. de purga. Las producciones se encuentran generalmente en el rango de 70 a 80% en peso de aceite pirolizado pero dependen de las propiedades del mismo. Después de los separadores ciclónicos el negro restante en el gas efluente (cerca del 10%) se retira de los depuradores mojados y se recupera por secado. El gas efluente se utiliza como combustible para la generación de vapor y otras operaciones.

En el pasado, el proceso de horno con aceite no fue capaz de producir áreas superficiales bajas, negros de partícula grande similares a los negros térmicos. En años recientes un cierto esfuerzo ha sido dirigido por los productores de negro de humo hacia desarrollar un proceso conveniente de horno con aceite. Debido al aumento del costo del gas natural y a la mayor eficiencia del proceso de horno con aceite, parece probable que éstos incorporarán el cuadro comercial en el futuro. Los negros de un proceso convertidos por Phillips son designados como negros LPF (de horno de partícula grande), y una unidad estaba en operación comercial desde 1971 ⁽⁴⁾.

La porción del espectro de negros de humo ya es provista por el proceso continuo de horno con aceite y normalmente se considera el límite más bajo de operaciones que producen los negros del tipo GPF (uso general) y FEF (extrusión rápida). La figura 3.2 representa el espectro del negro de humo y las capacidades generalizadas de varios procesos de negro de humo señalando la ubicación y los límites para el proceso de LPF. La figura 3.3 es una carta superficial familiar de la estructura de área usada a menudo para demostrar la relación relativa de los muchos negros hoy producidos. La nueva familia de LPF está situada en esta carta y, según lo mostrado, incluye el territorio sostenido hasta ahora solamente por negros térmicos así

como el nuevo territorio en el rango más alto de estructura. Los límites del proceso también se indican como áreas traslapadas, ocupadas actualmente por operaciones más convencionales.

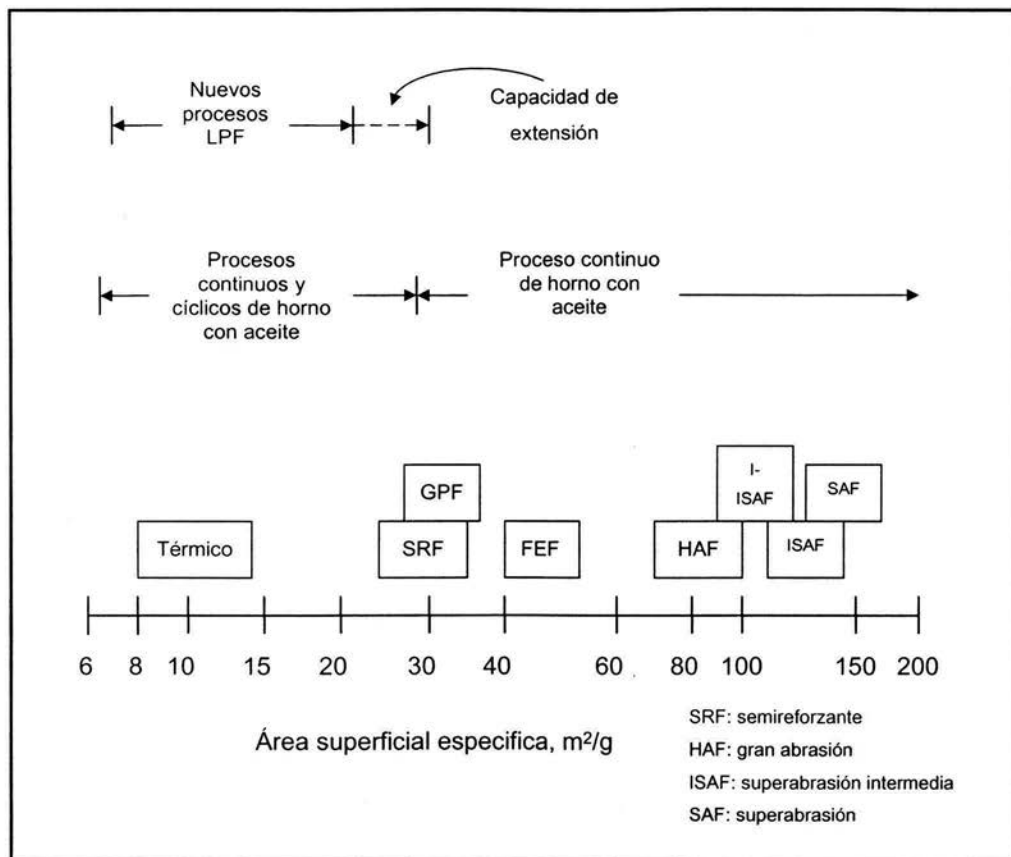


Figura. 3.2. Espectro total del negro de carbón (14).

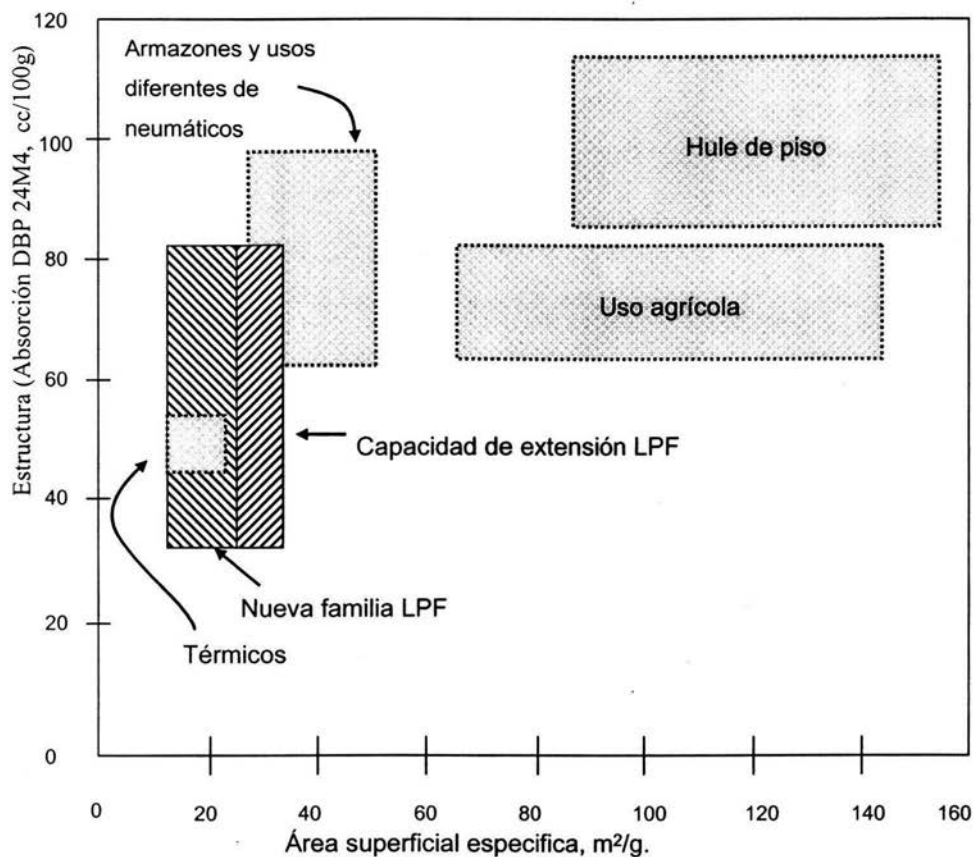


Figura 3.3. Negros utilizados en llantas y artículos mecánicos ⁽¹⁴⁾.

El control del tamaño de partícula durante la fabricación se logra a su vez controlando la velocidad de calentamiento. En el caso de sistemas con aire como combustible puede mostrarse que para lograr un cambio muy grande en el tiempo de residencia se debe contar con muy alta capacidad, tecnología y versatilidad en el proceso para fabricar todos los negros en el espectro por técnicas de horno con aceite. Esto se ilustra en la tabla siguiente donde se muestran los tiempos de residencia y temperaturas requeridas para la producción de varios tipos de negros de humo, incluyendo al negro térmico:

Clase de negro	Tiempo de residencia. (Seg.)	Temperatura. (°C)
Térmico	10.00	1149-1316
SRF	0.900	1371
HAF	0.030	2689
SAF	0.008	189

Se aprecia el requerimiento de más de un tipo de reactor para cubrir tal gama de condiciones, de problemas mecánicos y de fluidos encontrados desde el diseño de reactores y equipo de proceso, sobre todo para negros de partícula grande.

Los parámetros de operación son decisivos en los resultados obtenidos. Por ejemplo: se informa que al precalentar el aire y las materias primas a 300-450°C y llevar a cabo la descomposición térmica a 1150-1450°C y pararla a 570°C, se obtiene un negro adecuado para uso en compuestos poliméricos ⁽⁴⁷⁾.

Si el precalentamiento se hace a 300-400°C y el aire se calienta a 550-600°C, se reduce el consumo de potencia y el rendimiento del negro térmico obtenido aumenta ⁽⁴⁸⁾.

Los procesos de negros de LPF se caracterizan por: (1) Disponibilidad de un alto grado de control que permite variar el área superficial y la estructura sobre una amplia gama, (2) obtención de productos que no manchan (extracción baja), (3) no sensibilidad al tipo de materia prima, (4) capacidad de utilizar cualquier gas o aceite como combustible, y (5) empleo de equipo de transporte y colección convencional ⁽¹⁴⁾.

3.3 Innovaciones.

La investigación de métodos y equipos para producir negros de carbón se realiza en todo el mundo ⁽⁴⁸⁾. Las mejoras introducidas al proceso para obtención de negros térmicos son numerosas e incluyen variables termodinámicas, cinéticas y reacciones químicas. Por ejemplo: mediante la adición de 1-butanol al hidrocarburo usado como materia prima y el paso de esta mezcla a través de un reactor empacado con un catalizador a base de níquel en lecho fijo y subsecuente descomposición térmica ⁽⁵⁰⁾.

Al pirolizar gas natural como materia prima en un calentador de gas tipo generador y disminuyendo el aire en exceso al final de cada ciclo sucesivo se logró reducir el consumo de combustible, en un proceso en el que se obtuvo un negro térmico para ser usado tanto en artículos de hule, cubiertas e industria poligráfica ⁽⁵¹⁾.

En otro proceso se efectúa la combustión a alta temperatura en presencia de gas conteniendo oxígeno, e introducción simultánea en muchos sitios del aceite usado como materia prima. La conversión a negro de humo se efectúa vía degradación térmica y el apagado se indica muy rápido. El paso distintivo es la inyección en por lo menos dos sitios de compuestos a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, obteniéndose negros de carbón de estructura controlada ⁽⁵²⁾.

Ajustando la composición de las aleaciones metálicas se pueden usar cambiadores tubulares a temperatura de más de 100°C mayores a las del equipo convencional ⁽⁵³⁾. El negro de humo recuperado como subproducto es un buen sustituto parcial del negro de acetileno usado en la manufactura de pilas secas ⁽⁵⁴⁾.

La investigación y análisis del proceso de mezclado de hule en mezcladores internos, se ha realizado correlacionando la potencia consumida durante el proceso y las propiedades reológicas del compuesto de prueba. El par de fuerzas en la flecha del rotor mezclador (torque) fue directamente proporcional a la viscosidad del compuesto en la cámara mezcladora, esto favorece a los negros térmicos y LPF en general para ser usados en dichos equipos industriales con bajas potencias a mayores niveles de carga ⁽⁵⁵⁾. Las innovaciones se han extendido a tratar los negros de carbón con agentes modificadores de superficie a base de polímeros diénicos de bajo peso molecular conteniendo 0.25-20% de un grupo amino.

El negro térmico así tratado se mezcla con la matriz elastomérica obteniéndose un compuesto superior en procesabilidad, propiedades mecánicas y bajo consumo de energía, con aplicación específica para llantas ⁽⁵⁶⁾. Las interacciones negro de carbón-elastómero durante el proceso y la vulcanización para un nivel de carga dado, depende del contenido de elastómero unido y la estructura del negro utilizado ⁽⁵⁷⁾.

A escala experimental con un reactor de 100KW se han obtenido nuevos grados de negros térmicos con una pureza mayor de 97-99%, además del desarrollo de un proceso original y caracterización de los mecanismos de desintegración del hidrocarburo para producir hidrógeno y negro térmico, como principales innovaciones.

El mecanismo de reacción se postula en dos pasos, en el primero un crecimiento de la partícula a baja temperatura y en segundo lugar un recocido de alta temperatura, ambos determinan la estructura de las partículas durante la combustión en aire.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 1127 a 2227°C usando óxido de tetracloruro de titanio como catalizadores y generación mínima o nula de subproductos gaseosos tales

como: H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_x y CH_4 . El diagrama del sistema experimental se esquematiza en la figura 3.4. (58).

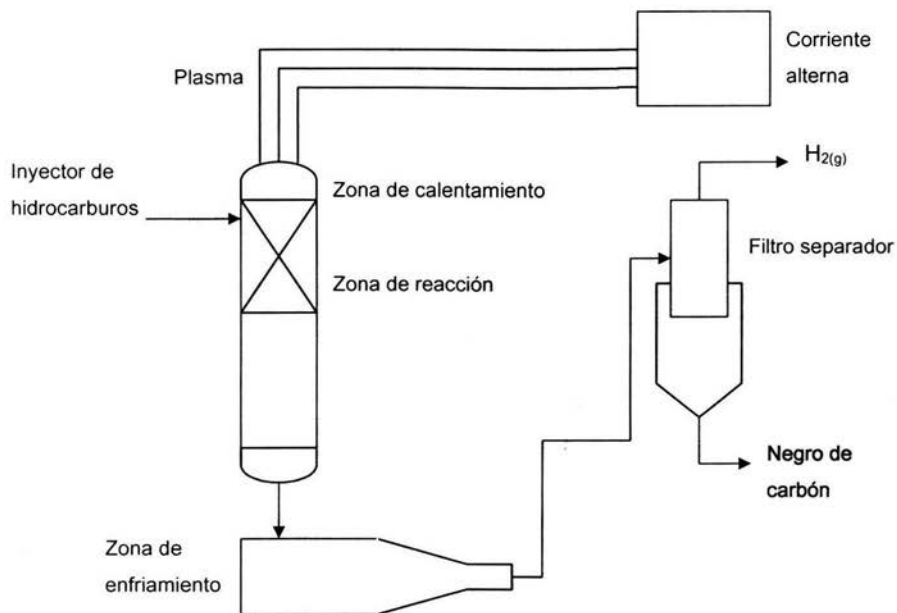


Figura.3.4. Arreglo experimental para producción de negro térmico.

Las características distintivas de este nuevo proceso son no usar oxígeno y la formación de una masa gaseosa de materia prima altamente energizada llamada plasma (34). (58).

Otra de las innovaciones es la obtención de negro de humo por medio de pirólisis a vacío, en donde se usa como materia de base macromoléculas poliméricas siendo estas transformadas en aceite, gas y negro de carbón el cual es recuperado como negro de humo pirolítico (CBp), en donde la química y actividad superficial del CBp se asemeja a los grados térmicos comerciales. El CBp fue probado con éxito como relleno en el pavimento de

carreteras. El aceite pirolítico total se puede utilizar como combustible líquido y el gas pirolítico proporciona la parte del calor requerido para el proceso de pirólisis ⁽⁵⁹⁾, ⁽⁶⁰⁾, ⁽⁶¹⁾.

3.4 Materias Primas.

3.4.1 Gas natural.

A inicios del S. XX el gas era barato, principalmente porque no existían grandes sistemas de distribución. Un uso encontrado para este hidrocarburo era la fabricación del negro de carbón por el proceso de canal. El gas sigue siendo la materia prima única para este proceso, aunque la producción había declinado a cantidades insignificantes antes de 1975.

En los presentes días la industria del negro de humo e incluso la amenaza de un aumento modesto en el precio de la gasolina era suficiente justificación para apoyar la investigación sobre un proceso de horno con aceite, porque las producciones a partir del gas eran muy pobres. El proceso de horno con aceite no era inicialmente un proceso del todo con aceite, puesto que el gas fue utilizado comúnmente como combustible para proporcionar el calor necesario para la desintegración o cracking. Esta situación existió porque, aunque el gas produjo cantidades pobres de negro, cuando es utilizado como combustible es más barato que el aceite e incluso que la gasolina cuyos precios han aumentado constantemente.

Esto se ilustra en la Figura.3.5 donde se ve que a \$11.00/barril para el aceite, el gas se iguala en costo sobre una misma base de valor calorífico y tendría que venderse a \$1.60/1000 ft³ en comparación con el aceite de 0° API (aceite del tipo de materia prima del negro de humo). En comparación con los aceites de mayor API, los precios de la gasolina sobre la misma base se acercaría a \$1.90/1000 ft³.

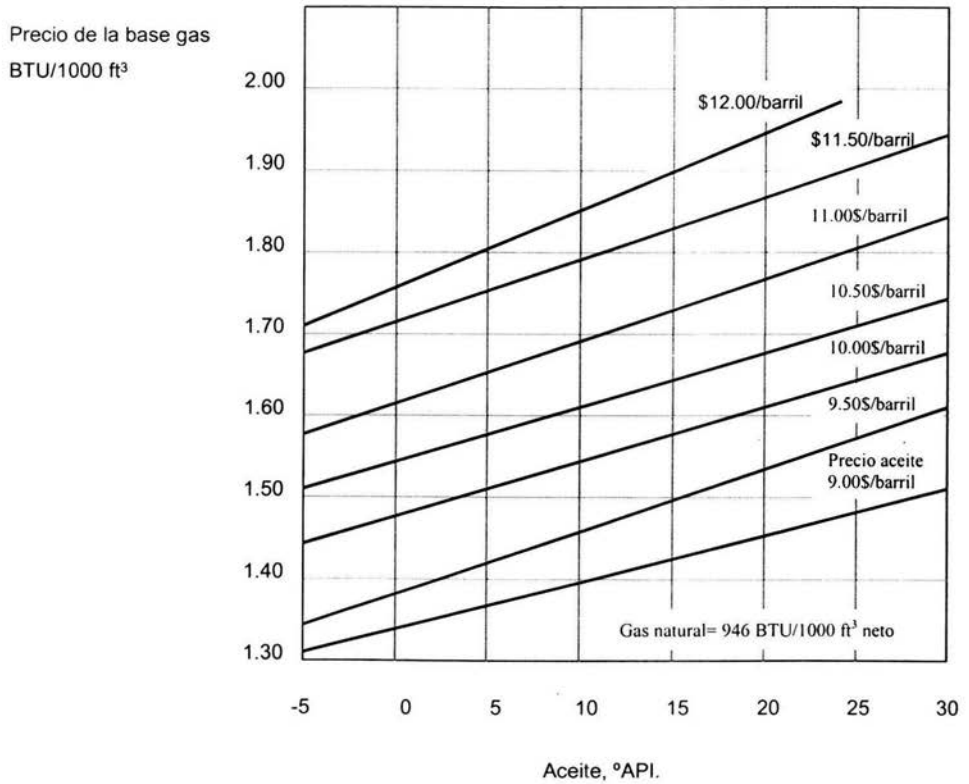


Figura.3.5. Costos equivalentes para el aceite y el gas, base de valor calorífico.

Antes de 1975 había amenaza de una escasez severa de gas natural en los Estados Unidos durante los meses de invierno. Por lo tanto muchas industrias comenzaron a cambiar a energéticos alternos tales como aceite combustible. La industria del negro de humo no era ninguna excepción, debido a descubrimientos de gas en el Mar del Norte y Europa, algunas plantas de negro de humo, notablemente las de Inglaterra que habían funcionado tradicionalmente con aceite como combustible, cambiaron a gas. En este mismo año se estimó que aproximadamente la mitad de las plantas de negro de horno con aceite en el mundo utilizaban gas como combustible.

Sin embargo, el gas es una materia demasiado valiosa que se utilizará donde estén disponibles los combustibles alternos tales como aceite y carbón, por lo tanto se espera que la legislación o el precio imposibiliten en última instancia el uso del gas como materia prima o combustible para las operaciones del negro de humo.

Una alternativa viable es el aprovechamiento del gas natural asociado que se encuentra en los pozos petroleros y que en algunos casos se utiliza como lumbrera de seguridad. El proceso para su producción es coincidente con los ya mencionados ⁽⁶²⁾.

3.4.2 Aceite combustible.

Debido a la disparidad del precio entre el aceite y el gas sobre una base térmica, el aceite se ha utilizado como combustible único en el proceso de horno con aceite y en el negro térmico, solamente en localizaciones donde el gas es inaccesible o inusualmente costoso.

Usualmente se utiliza una mezcla de ambos combustibles en ambos procesos. También es factible el uso de hidrocarburos líquidos para ambas fuentes de carbón y combustible. Cuando el aceite se utiliza como combustible en el proceso de negro de humo, las consideraciones principales son limpieza, costo por valor calorífico unitario, y la capacidad de manejar tales aceites en tanques, bombas, líneas de transferencia, e inyectores de aerosol (viscosidad, punto de vaciado).

La base para vender los aceites, es volumen contra peso, es esencial reconocer la relación del valor calorífico con el precio antes de considerar cualquier aceite como combustible. Un ejemplo de la diferencia entre comprar por volumen o por peso cuando el valor calorífico es la preocupación primaria se muestra en la figura 3.6. En los Estados Unidos donde la mayoría de los aceites combustibles son similares en precio sobre una misma base de volumen (galón), los aceites bajos de gravedad son la mejor compra.

Sobre una base de peso, de cualquier modo, los aceites más altos de gravedad API proveen más calor. Por lo tanto, debe efectuarse un examen cuidadoso de la relación del valor precio-calor.

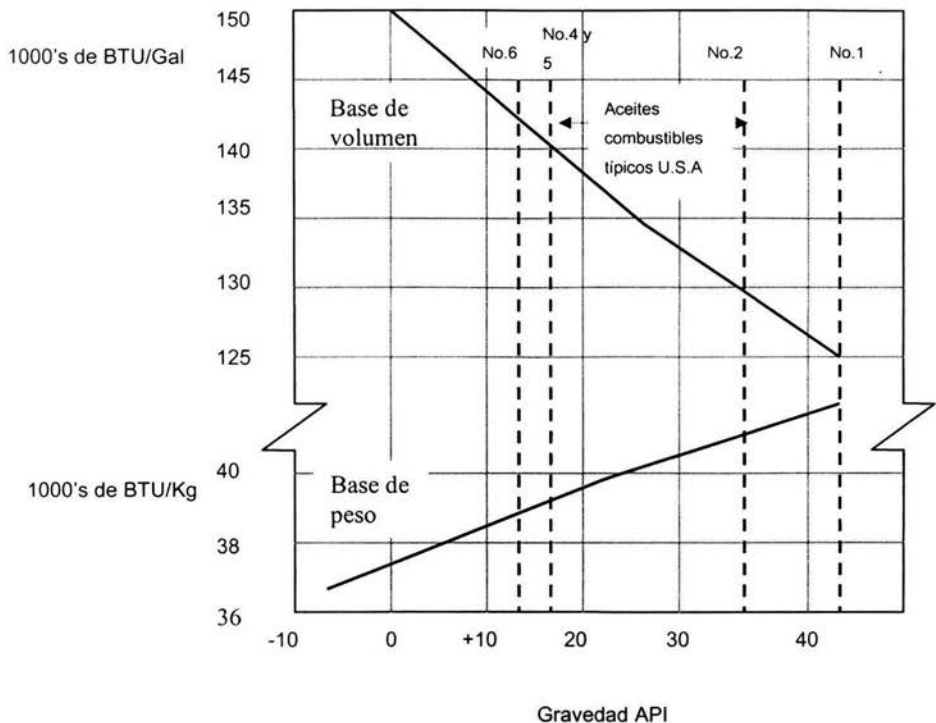


Figura.3.6. Calor total de combustión arriba de 60°F (16°C).

La recuperación del aceite arrastrado en efluentes gaseosos gastados o de desperdicio se realiza mezclándolos con un adsorbente sólido en una cantidad igual a la contenida en la corriente a tratar, la dispersión sólido-gas fluidizada se pasa por una máquina colectora de polvos provista de un filtro de bolsa y una vez extraído el aceite se recicla para su reuso ⁽⁶³⁾.

3.4.3 Criterios de selección.

Los aceites usados como materia prima (aceite de conversión) para el proceso del negro de carbón se han seleccionado en base a una aromaticidad alta, bajo contenido de materiales perjudiciales refractarios, bajo contenido de metales alcalinos que causan cambios en la estructura del negro, y del bajo contenido de materiales que contribuyen a la formación de arena o causan desgaste o de ambos. Éstos siguen siendo criterios válidos. Sin embargo, los cambios recientes y algo repentinos en políticas de tasación del aceite más un conocimiento gradual de la escasez inminente de energía, tienen y tendrán un enorme impacto en la producción de negro de humo. El uso alternativo de materias primas para los negros de humo aumentará y habrá menos incentivo para que el proveedor adhiera las especificaciones del productor de negro de humo. Este hará ofertas más altas y precios más elevados para la materia prima o sacrificios en la calidad del producto, que resultarán en usar los aceites menos deseables.

El salto en los precios de la materia prima del negro de humo, que se concede generalmente como irreversible, da lugar en última instancia a precios más altos de los productos. Como resultado de estos cambios en la economía, muchas operaciones que implican el proceso de la materia prima, la construcción del reactor, o el tratamiento del producto que en el pasado eran consideradas poco atractivas se vuelven económicamente factibles. Por ejemplo, el precio de las tarifas de carga en relación con el de la materia prima puede permitir el transporte de aceites de posiciones más remotas; una planta de nuevo tratamiento central de materia prima para las áreas geográficas importantes puede ser práctica; los esquemas de la separación aplicados a las materias primas, tales como

filtración, destilación, extracción con disolvente, y flotación, hasta ahora considerados costosos, pueden llegar a ser atractivos; los nuevos diseños del reactor o los nuevos materiales del reactor de la construcción que permitirán que los aceites más altamente contaminados sean utilizados, pueden ser factibles; y el tratamiento del negro para reducir el tamaño de partícula indeseable o separación de los componentes diferentes al carbón pueden convertirse en realidades.

La producción y el transporte de la materia prima del negro de humo son rápidos y eficientes. Se estima que la demanda del mundo libre para el uso de los aceites era de 35.1 millones de barriles en 1973, la demanda del negro de 7,760 millones de libras, el precio del aceite de 3.5 a \$3.75/barril, y de 1973 a 1974 en Estados Unidos de 10 a \$12.00/barril y en Europa y África de 10 a \$18.00/barril ⁽⁴⁾.

Una práctica sana es no desperdiciar nada, con este enfoque se ha propuesto usar todo tipo de sobrantes de procesos de refinería, por ejemplo: extractos de la purificación de aceites lubricantes mezclados con fracciones aromáticas residuales o gasóleos pesados de desintegración (cracking) catalítica ⁽⁶⁴⁾.

También se han desarrollado hornos piloto en base a modernos hornos industriales a base de aceite con lo que se cuantifica la influencia de prácticamente todas las variables para fines de selección e innovación de diseños ⁽⁶⁵⁾.

Para sobrevivir el negocio del negro de humo durante las décadas que vienen, un productor acertado debe resolver ciertos requisitos; de los cuales pueden ser el tener: una comisión a largo plazo con el negro de humo como negocio de base, Instalaciones de investigación fuertemente equipadas y con ayuda técnica, una posición establecida como

productor de los negros para aplicación en hule y en usos especiales, Instalaciones de producción globales para atar el negocio global de los productores importantes de neumáticos, y por último formar comisiones corporativas para la mejora continua de la calidad en todos los aspectos del negocio ⁽⁶⁶⁾.

En el futuro, los requisitos adicionales para mejorar la calidad y la uniformidad del producto, así como necesidades del funcionamiento del producto que cambian, dictarán mayores esfuerzos de investigación y del desarrollo de parte de los productores de negro de humo para proporcionar los productos y los servicios requeridos por la industria del hule ⁽⁶⁷⁾.

4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS.

La forma de producir negro de humo se ha venido estudiando desde hace muchos años, el tema inicial era la formación de negro de humo por medio de la llama de una vela. Hay dos formas para producir negro de carbón: por oxidación parcial y por descomposición térmica, estas se diferencian por la presencia de oxígeno, en la primera se efectúa con exceso de aire y a baja temperatura y para la descomposición térmica con una restricción de aire en donde se eleva la temperatura para romper el enlace hidrógeno-carbono.

En la oxidación parcial de hidrocarburos el hidrógeno se transforma a $H_2O_{(g)}$ que se difunde en los gases de combustión, en la descomposición térmica (pirólisis, desintegración o "cracking") el H_2 constituye un subproducto valioso ya sea como tal o formando parte de la mezcla de reacción.

En cuanto a la toxicidad del negro de humo, este se considera un sospechoso agente cancerígeno por analogía incorrecta con una extracción alta de hollín y porque contiene hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH's) pues algunos PAH son agentes cancerígenos. Sin embargo, se ha establecido que el negro de carbón comercial contiene solamente rastros de PAH adsorbido y ninguno de los dos (PAH ni negro) es mutagénico ni cancerígeno. Los estudios epidemiológicos de los trabajadores expuestos al polvo de negro no muestran excesos en mortalidad debido al cáncer, a enfermedades cardíacas, o respiratorias. No hay evidencia de que estos materiales sean tóxicos para los seres humanos o los animales.

El tamaño de partícula, el área superficial, la morfología del agregado y la fuerza del tinte son fundamentales para identificar y determinar la calidad de los diferentes tipos de negros de

carbón. La ASTM da monografías oficiales de carácter internacional conteniendo diferentes métodos analíticos los cuales sirven para realizar pruebas mediante estándares para así saber y poder mejorar la calidad del producto deseado. Tanto la clasificación como la nomenclatura empleadas actualmente para cada tipo de negro son establecidas por la ASTM.

Los negros LPF y térmicos son semejantes en tamaño y propiedades macroestructurales pero no microestructuralmente debido a su arreglo y características de agregación.

El negro térmico es uno de los tipos de negros de humo preparado por un proceso térmico, utilizando gas natural como materia prima. Tiene un tamaño de partícula grande y un área superficial pequeña, contiene una cantidad baja de oxígeno y una estructura baja; este tipo de negro se usa en la industria hulera, en su mayor parte para llantas. Los usos de los negros LPF, tienen dos características en común: que las propiedades deseadas se pueden obtener con los negros de partícula grande y con ajustes simples a un costo más bajo. Estos ajustes incluyen: el nivel de vulcanización disminuido, menor cantidad de LPF, y proporciones crecientes de aceite. En muchos compuestos no hay necesidad de ajuste ya que a mayor cantidad de negro usado se requiere mayor cantidad de agente vulcanizante. El negro LPF XC-31, ha mostrado ventajas en gran variedad de usos en hules. En la literatura se indica como sustituto de los negros térmicos.

En la actualidad se sabe de la existencia de cinco procesos los cuales son: Negro de humo, negro de acetileno, negro de canal o rodillo, negro de horno con aceite y negro térmico. El proceso del negro de humo es el mas antiguo, luego le siguieron el negro de canal o rodillo, el térmico, de acetileno y el de horno con aceite.

En esencia todos los procesos de obtención se pueden reducir a dos necesidades básicas: una zona de reacción y otra de separación o colección del negro de carbón. Las diferencias en todos ellos se observan en la materia prima y su manejo o diseño de equipos, en las condiciones de reacción, enfriamiento de la mezcla de reacción, diferentes equipos de manejo y recolección, precalentamiento y reciclo de corrientes de combustibles, compactación y presentación final del producto, etc., detalles que los definen y distinguen entre si. La nueva tecnología ha conducido a la extensión del proceso de horno con aceite para incluir la porción de negros térmicos del espectro.

El proceso tiene como características importantes el poder controlar la estructura, el tamaño de partícula, y extraíbles. Comparados directamente en compuestos, los nuevos negros son a menudo más reforzantes dando módulos y ténsiles más altos. La sustitución de algunos negros LPF por tipos térmicos en artículos de hule para uso mecánico puede dar lugar a ahorros substanciales en términos del aceite plastificante y agentes vulcanizantes. Los tipos LPF se pueden utilizar a menudo con ventaja substituyendo las mezclas que abarcan tipos térmicos y negros más reforzantes.

El negro térmico tiene bastantes aplicaciones en artículos de uso industrial, mecánico, así también como en el hogar. Una menor parte se utiliza en aplicaciones especiales. El proceso térmico se relaciona directamente con el de horno con aceite convencionalmente utilizado para producir sobre todo negros para neumáticos y puede ampliarse para incluir una gama de áreas superficiales de 22 a 30m²/g o mayores, este proceso depende de la descomposición térmica de hidrocarburos al igual que el de acetileno, también se puede mencionar que el proceso del negro térmico (LPF) es el más moderno y sofisticado, cuenta con dos reactores en paralelo

para mayor continuidad y obtener el tiempo de residencia mas alto requerido para su formación, además proporciona un desprendimiento mínimo de contaminantes atmosféricos ya que los gases producidos como tienen alto poder calorífico se usan para el precalentado.

A principios de los años 70 se llegó a pensar que la producción de negros de humo a partir de gas natural (negros de gas) podría cesar eventualmente debido a un rápido aumento en el costo de las materias primas, problemas ambientales o una combinación de ambos, lo cual no ha ocurrido a la fecha. La recuperación valiosa de la gasolina en la economía de las plantas de negro de humo no tiene ningún efecto apreciable sobre la calidad o cantidad del negro producido. Como el precio de aceite y gas ha ido en aumento, el aceite sólo se ha utilizado para el horno con aceite y proceso térmico.

Los aceites que se usan como materia prima (aceite de conversión) se seleccionan en base a los criterios de: su aromaticidad, al bajo contenido de metales alcalinos (ocasionan cambios en la estructura del negro de carbón) además del bajo contenido de materiales causantes del desgaste o formación de arenas.

Años atrás las operaciones que implicaban el procesamiento de materia prima, construcción del reactor, o el tratamiento del producto, eran consideradas poco atractivas económicamente, pero con el alza de precios a la fecha estos ya son tomados en cuenta. Esto llevó a diseñar reactores especializados para la utilización de aceites altamente contaminados que pueden ser factibles; la idea es no desperdiciar nada, lo que ha llevado a utilizar sobrantes

de refinería como son: extractos de la purificación de aceites lubricantes mezclados con fracciones aromáticas residuales o gasóleos pesados de desintegración (cracking) catalítica; así como también la innovación de los equipos involucrados en el proceso.

La investigación, innovación de procesos y equipos, selectividad de materia prima para reducir el consumo de combustible u obtención de ahorro energético, se lleva a cabo para la producción de negros de carbón en todo el mundo.

5. CONCLUSIONES.

Los objetivos que fueron planteados inicialmente se cumplieron, por el conocimiento teórico obtenido de los diferentes procesos de obtención de negro de humo. Basados en la literatura consultada se llegó a concluir, que el negro térmico es el negro de carbón con el tamaño de partícula más alto.

El diámetro de partícula puede ser variado y controlado para así obtener las propiedades requeridas en aplicaciones específicas. Las propiedades y características de negro térmico están íntimamente relacionadas y dependen del tamaño de partícula, estado de agregación y morfología.

El proceso más versátil y utilizado para producir negro térmico, y otros grados de negro de humo LPF, es el proceso de horno con aceite.

Los negros térmicos se utilizan en artículos donde se requiere un volumen máximo del compuesto y reforzamientos moderados. La aplicación principal de los negros térmicos es en la industria de llantas para automóviles, ya sea en forma individual o mezclados con otros negros más reforzantes. Los negros térmicos y el negro LPF XC-31, son permutables en cuanto a sus formulaciones.

La producción de negro térmico representa un uso adicional al gas natural como materia prima. El proceso térmico no es del todo excelente pero si uno de los mejores, pues la ausencia de oxígeno y la formación del plasma, ayudan a obtener una buena pureza del negro térmico aproximadamente del 97-99%. Con los controles apropiados el proceso térmico no representa riesgos a la salud ni problemas ambientales.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1) Hunt Daniel. Enciclopedia de energía, tecnología. Tomo 7, pag.304
Publicaciones MARCOMBO, S.A.
México-Barcelona 1984.
- 2) Díaz de León G.G. Negro de humo, Aplicaciones especiales.Trabajo escrito vía educación
continua. Facultad de Química, U.N.A.M. México, 1998.
- 3) Kirk D.F. & Othmer F.D. Encyclopedia of Chemical Technology.4th. Ed. Wiley-Interscience
N.Y. 1997.
- 4) Maketta J.J. Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Ed.Advisory Board, New
York and Basel Marcel Dekker, Inc. 1984.
- 5) Rivin C. Environmental health aspects of carbon black. Rubber Chem. Technol.
55, 707 (1982).
- 6) Szozda R. & Andrzejak R. Effect of exposure to carbon blacks on the health status of
Workers involved in their preparation in polish scientific research. Chemik
50 (12),329 (1997). Chem. Abstr. 128: 118,828r (1998).
- 7) Orlov V. Environmental problems of the carbon black industry. Muanyuag Gumi 36 (6),
A13.1999 (Hung). Chem. Abstr. 131: 188841a (1999).
- 8) ASTM.1999 Annual book of ASTM standards, Rubber, natural and synthetic-general test
methods; carbon black, Vol.09.0. ASTM pub. U.S.A.1999.
- 9) Janzen J. Physicochemical characterization of carbon black. Rubber Chem. Technol.
55, 669 (1982).
- 10) Aminabhavi T. M & Cassidy P. E. Electrical Resistivity of carbon-Black-Load Rubbers,
Rubber Chem. Technol. 63, 451. 1990.
- 11) Pantea D. & Coll.Electrical conductivity of thermal carbon blacks.Carbon 39 (8),
1147 (2002).
- 12) Li Z. & Jaronick M. Comparative studies of carbón blacks by thermogravimetry and
Nitrogen adsorption. J. Colloid Interface Sci. 210 (1), 200 (1999). Chem.
Abstr. 130: 214030m (1999).
- 13) Akamatsu K. Butyl rubber-based heating bladders for vulcanization of rubbers in tires.
Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 06, 343 (1998). To Toyo Tire and Rubber
Co. Ltd. Chem. Abstr. 128: 129052j (1998).

- 14) Jonson P. H. & Cooper W. T. Large Particle Oil Furnace Black. A new type of carbon black. Rubber Chem. Technol. **45**, 145 (1972).
- 15) Neffati R. & Coll. Automated scanning probe microscopy as a new tool for combinatorial polymer research: conductive carbon black/poly (dimethylsiloxane) composites. Macromolecular Rapid Communications **24** (1), 113 (2003). Chem. Abstr. **138**: 370125s (2003).
- 16) Pesin O. Yu. & Estrin R. I. Accuracy of data obtained by complex analysis of carbon blacks. Khim. Tverd. Topl. (Moscow) **1997** (5), 101. Chem Abstr. **128**: 103965j (1998).
- 17) Chuayjuljit S. & Coll. Effects of particle size and amount of carbon black and calcium carbonate on curing characteristics and dynamic mechanical properties of natural rubber. Jour. of metals, materials and minerals **12** (1), 51 (2002). Chem. Abstr. **138**: 370118s (2003).
- 18) * Mori M. & Koenig J. L. Effect of carbon black grade on the network structure in natural Rubber vulcanizates. Rubber Chem. Technol. **70** (4), 671 (1997).
- 19) Fourgon F. A. J. Truck and bus tires with tread of rib/groove butadiene copolymer rubber blend cap on natural rubber base. Eur. Pat. Appl. EP 829, 380 (1998). To Goodyear Tire & Rubber Co. Chem. Abstr. **128**:193618a (1998).
- 20) Visel F. & Coll. Rubber compositions and tires having treads thereof. U.S. Pat. US 5,723,531 (1998). To Goodyear Tire & Rubber Co. Chem. Abstr. **128**: 193618a (1998).
- 21) Ackeman W. C. & Coll. Particulate compositions and insulating bodies having low Thermal conductivity for refrigeration appliances. PCT Int. Appl. WO 98 13,135 (1998). To Cabot Corp. Chem. Abstr. **128**: 231980X 1998).
- 22) Lin J. & Coll. Study on electrothermal properties of carbon black-poly propylene composites. Beijing Huagong Daxue Xuebao Ziran Kexueban **24** (4), 89 (1997). Chem. Abstr. **128**: 167945 k (1998).
- 23) Morioka J. & Coll. Aqueous inks. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2003 138,181 (2003). To Kopia K. K. Chem. Abstr. **128**: 370451 v (2003).
- 24) Sebok E. B. & Herd Ch. R. Use of thermal carbon black as anode material for lithium-ion batteries. PCT Int. Appl. WO 98 38,685 (1998). To Columbian Chem. Co. Chem. Abstr. **129**: 219006 X (1998).

- 25) Ichi Kawa T. & Coll. Practical application of preventive technology against discoloration of a lacquerware bowl. Ishi Kawa-Ken Kogyo Shikenjo Kenkyu Hokoku 46, 19 (1997). Chem. Abstr. 128: 129191d (1998).
- 26) Cullen R. M. Sprayable refractory castables containing thermal carbon black and magnesium oxide. U.S. Pat. US 6,313,055 (2001). To Harbison-Walker Refractories Co. Chem. Abstr. 135: 334306f (2001).
- 27) Li Xiangmin & Cullen R. M. Non-Slumping sprayable refractory castables containing thermal carbon black. U.S. Pat. US 6,313,056 (2001). To Harbison-Walker Refractories Co. Chem. Abstr. 135: 334307g (2001).
- 28) Fukushi T. & Coll. Control of microorganisms and insects by stabilized pesticides. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2003 137,707 (2003). To Dainichiseika Color and Chemical Mfg. Co. Ltd. Chem. Abstr. 138: 350010x (2003).
- 29) Collin G. The history of carbon black. *Erdoel, Erdgas, Kohle* 119 (2), 95 (2003) Urban-Verlag. (Ger). Chem. Abstr. 138: 254475g (2003).
- 30) Oechler G. A. P. Monografía sobre negro de humo. Facultad de Química, U.N.A.M. México, 1974.
- 31) Lebel M. and Coll. Carbon black: challenges and opportunities in the global tire market. Proc. Annu. Gen. Meet. -Int. Inst. Synt. Rubber Prod. 1999, 40^a. 59-70 (Eng.). Chem. Abstr. 133: 18595x (2000).
- 32) Shreve R. N. & Brink J. A. Jr. *Chemical Process Industries*, Fourth Edition, McGraw-Hill book. Company, Inc., N.Y. 1977.
- 33) Austin R. G. Ed. *Chemical Process Industries*, Fifth Edition, McGraw-Hill book company, Inc., N.Y. 1984.
- 34) Zielinski T. and Coll. Methods for manufacture of technical-grade carbon blacks. Przemysl. Chemiczni 82 (1), 14 (2003). Chem. Abstr. 138:306124p(2003).
- 35) Krestinin A. V. & Coll. Formation of carbon black in ethylene and diacetylene pyrolysis. Kinet. Catal. 39 (1), 1 (1998). Chem. Abstr. 128: 172712m (1998).
- 36) Faith W. L. *Industrial Chemicals*, Ed. John Wiley & Sons, Inc. N.Y. London. Sydney, 1957.
- 37) Vdovenko V. L. Process and apparatus for the manufacture of channel black. Russ. Pat. RU 2,179,988 (2002). To: "Severgazprom" OAO "Gazprom". Chem. Abstr. 138: 223026g (2003).

- 38) Takehara H. and Coll. Apparatus and methods for manufacture of carbon black. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11 335,579[99 335,579] (1999). To Mitsubishi Chemical Ind. Ltd. Chem. Abstr. 132: 13138v (2000).
- 39) Rumpf F. H. & Coll. Process for production of carbon black. PCT Int. Appl. WO 32,701 (2000). To Cabot Corp. U.S.A. Chem. Abstr. 133: 18831w(2000).
- 40) Ha Yo-sub. Production method for dry pelletized carbon black. Repub. Korea Pat. KR 123, 076 (1997). To I. G. Chem. Co. Ltd. S. Korea. Chem. Abstr. 133: 239416s (2000).
- 41) Aminabhavi T. M. & Cassidy P. E. Electrical resistivity of carbon-black-loaded rubbers. Rubber Chem. Technol. 63, 451 (1990).
- 42) Freund B. Production and use of carbon black. Eur. Pat. Appl. EP 1,233,042 (2002). To Degussa Ag. Ger. Chem. Abstr. 137: 156006q (2002).
- 43) Wakabayashi F. & Yamasahua T. Firing control method and system for oil furnace black manufacturing plants. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001 115,059 (2001). To Mitsubishi Chemical Corp. Chem. Abstr. 134: 299684h (2001).
- 44) Ellingsen O. Concept for the production of pure carbon black through the combustion of Natural gas without CO₂ and the production of electric power. PCT Int. Appl. WO 99 61,530 (1999). To Industriekontakt Ing. O. Ellingsen & Co. Norway. Chem. Abstr. 132: 23887c (2000).
- 45) Lowenheim F. A. & Morán M. K. Faith, Keyes & Clark's. Industrial chemicals, 4th, Ed. J. Wiley & Sons. N. Y. 1975.
- 46) Conde Aguilar C. E. Manufactura, propiedades y aplicaciones del negro de humo. Trabajo monográfico, Facultad de Química, U.N.A.M. México, 1982.
- 47) Stoia R. L. et al. Process and installation for manufacture of carbon black by thermal decomposition of liquid hydrocarbons. Pat. Rom RO 109,454 (1995). To S. C. Carbosin S. A. Chem. Abstr. 132: 349729 (2000).
- 48) Antonenko V. F. & Coll. Production of carbon black by pyrolysis of natural gas. RUSS PAT RU 2,174,992 (2001). To Sosnogorskii G. Zavod P. Severgazprom, Rus. Chem. Abstr. 137: 371426g (2002).
- 49) Pishchenko L.I and Coll. Method and apparatus for producing carbon black. USSR PAT. SU 1,329,158(1997).From Izobretniya.Chem. Abstr. 128: 142055g(1998).

- 50) Shorin S. M. & Coll. Method for production of thermal carbon black by passing hydrocarbon raw material with the addition of 1-butanol through a layer of nickel catalyst. RUSS. PAT: RU 2,092,510 (1997). From Izobretniya. Chem. Abstr. 128: 155545s (1998).
- 51) Antonenko V. F. & Coll. Carbon black production process. RUSS. Pat. RU 2,149,880 (2000). Chem. Abstr. 136: 103909j (2002).
- 52) Takami J. & Ookubo M. Manufacture of carbon black with effective fine structure control, suitable for abrasion-resistant tire with low rolling resistance. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 10 168,338 (1998). To Asahi Carbon Co. Ltd. Japan. Chem. Abstr. 129: 123685s (1998).
- 53) Olson J. O. Tubular heat exchanger for cooling of combustion gases in manufacture of carbon black. PCT Int. Appl. WO 98 17,961 (1998). To Kanthal AB, Swed. Chem. Abstr. 128: 296879r (1998).
- 54) Yang L. Application of by product carbon black in dry cell manufacturing. Dianchi 28 (2), 79 (1998). Chem. Abstr. 129: 124794p (1998).
- 55) Ma, Tiejun & Coll. Analysis of mixing rubber process in internal mixers. Huanan Ligong Daxe Xuebao, Ziran Kexueban 25 (3), 119 (1997). Chem. Abstr. 128: 115843f (1998).
- 56) Muraoka K. & Minagawa Y. Surface treating agent for carbon black and rubber composition containing the treated carbon black. Eur. Pat. Appl. EP 818,514 (1998). To Sumitomo Rubber Ind. Ltd. Chem. Abstr. 128: 141918d (1998).
- 57) Ma. Xingfa & Coll. Carbon black-elastomer interactions. Gaofenz; Cailiao Kexue Yu Gongcheng 14 (1), 45 (1998). Chem. Abstr. 128: 155323t (1998).
- 58) * Fulcheri L. & Coll. Carbon black processing by thermal plasma. Analysis of particle formation mechanism. Chem. Ingin. Scien. 56, 2121 (2001).
- 59) *Roy C. and Coll. The vacuum pyrolysis of used tires. End-uses for the oil and carbon black products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 51, 201-221 (1999).
- 60) *Pantea D. & Coll. Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 67, 55-76 (2003).

- 61) Takekawa T. & Coll. Control of properties of carbon black and its apparatus Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09,316,356 (1997), To: Mitsubishi Heavy Ind. Ltd, Chem. Abstr. 128:90726e (1998).
- 62) Ilbas M. Carbon black production: an alternative to flaring of associated gas in oil wells. U.S. Energy Environ. 2nd. Symp.1998. 1999, 299-301 (Eng.). Chem. Abstr. 131: 104056n (1999).
- 63) Taniguchi S. Method for treating waste gas from kneading machine in carbon black manufacture for reuse. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, J. Pat. 09,327,613 (1997). To Nippon Spindle Mfg. Co. Ltd. Chem. Abstr. 128: 105696w (1998).
- 64) Goldshtein Yu M. Method of preparing starting material for production of carbon black. RUSS. Pat. RU 2,144,903 (2000). To Slavneft-Yaroslavnefte orgsintez. Chem. Abstr. 135: 228855z (2001).
- 65) Gruenberger T. M. Dynamics of soot formation by turbulent combustion and thermal decomposition of natural gas. Combustion Science and Technology 174 (5-6), 67 (2002) UK. Chem. Abstr. 137: 327205 (2002).
- 66) McNeish A. Future markets for carbon black. Degussa carbon black Corp. Rubber Chem. Technol. 63, 155 (48), (1990).
- 67) McNeish A. A.. Carbon black prospects in rubber products. Columbian Chemicals Co., Rubber Chem. Technol. 59, 175 (1986).

* Revistas electrónicas: <http://www.dgbiblio.unam.mx>