



Materiales compuestos termoplásticos con caucho desvulcanizado procedente de NFU

En España se recogen anualmente más de 176.000 toneladas de neumáticos fuera de uso (NFU), según datos del sistema colectivo SIGNUS, cuya gestión al final de su vida útil puede generar grandes impactos en el medio ambiente. Con el objetivo de valorizar este residuo para crear nuevos materiales de propiedades mejoradas, AIMPLAS, Instituto Tecnológico del Plástico, está desarrollando el proyecto RECICAUTXU, centrado en nuevos procesos industriales que permitan obtener una nueva generación de materiales compuestos incorporando partículas de caucho desvulcanizado.

Palabras clave

Gestión de residuos, neumáticos fuera de uso,

Vicent Martínez Sanz

investigador en Reciclado Mecánico en AIMPLAS

La acumulación de grandes volúmenes de NFU en vertederos supone un foco de concentración para colonias de insectos y roedores, así como riesgos de incendios que pueden generar grandes humaredas y provocar situaciones de alarmas ambientales y de salud en las poblaciones colindantes.

Con el objetivo de valorizar este residuo para crear nuevos materiales de propiedades mejoradas, AIMPLAS, Instituto Tecnológico del Plástico, está desarrollando el proyecto RECICAUTXU, centrado en nuevos procesos industriales que permitan obtener una nueva generación de materiales compuestos incorporando partículas de caucho desvulcanizado. Estos materiales tendrían aplicación en la fabricación de productos elastoméricos como láminas, planchas, perfiles, piezas moldeadas, etc. utilizados en sistemas de protección en sectores como construcción, transporte, infraestructuras e ins-

talaciones domésticas e industriales.

Actualmente, los diferentes sistemas de tratamiento para estos residuos (termólisis, pirólisis, incineración, trituración, etc.) presentan diferentes problemáticas que los hacen poco sostenibles. Por este motivo, en los últimos años se han propuesto procesos y soluciones para mezclar el caucho triturado procedente de estos neumáticos con otros materiales, como el plástico, con el objeto de su aprovechamiento en nuevos productos industriales, fomentando así los principios de la Economía Circular. Se busca realizar un uso eficaz de las materias primas y mejorar la gestión de residuos, a través de procesos innovadores que permitan su utilización como materias primas secundarias. Es decir, el objetivo es transformar un residuo en un recurso para de este modo cerrar el círculo, reduciéndose así el uso de recursos naturales, ofreciendo alternativas a las materias



primarias vírgenes y beneficiarse de un ahorro en costes y consumos de energía.

Los neumáticos que se utilizan actualmente en diferentes tipos de vehículos se componen de una combinación compleja de materiales fabricados a partir de numerosos ingredientes. Por un lado, el material elastomérico está formado por una mezcla de caucho natural (látex extraído del árbol *hevea brasiliensis*) con caucho sintético (polímero de isopreno). Además, en la formulación se incorporan una decena de compuestos que incluyen aditivos plastificantes (aceites y resinas), cargas de relleno (negro de humo, sílice) y agentes de vulcanizado (azufre y óxidos de zinc). Todos estos componentes se mezclan en unos equipos especiales de cilindros metálicos denominados mezclador Banbury, obteniéndose unos perfiles que constituirán la cubierta del neumático.

Por otro lado, la estructura interior del neumático se compone de unas bandas de tejido de refuerzo a partir de fibras de poliéster o aramida. Estas bandas se combinan con aros de acero de alta resistencia para dotar de mayor consistencia a la estructura. En la etapa de fabricación del neumático el perfil se monta sobre la banda de refuerzo y posteriormente en una prensa de curado se aplican las condiciones de alta presión y temperatura que inducen las reacciones de vulcanizado que confieren al compuesto sus propiedades de elasticidad y resistencia mecánica, moldeándose la forma definitiva del neumático según su diseño.

El proceso de recuperación de los neumáticos comienza en los centros de recogida y clasificación, en los que se separan los neumáticos susceptibles de ser reutilizados NPR (bien como neumático de ocasión o bien para recauchutado) de los neumáticos que ya no son aptos para uso alguno (NFU) y que por tanto se transportan hasta las plantas transformadoras donde tiene lugar su proceso de reciclado. En dichas plantas tiene lugar el triturado de los neumáticos, proceso en el que se separa la fracción de caucho de los alambres de acero (que se retiran mediante separadores magnéticos y se reutilizan en la industria siderúrgica para la fabricación de acero gracias a su alta calidad) y la fracción textil consistente en tejidos y fibras que se separan a través de mesas densimétricas o sistemas de aspiración. La fracción de caucho se somete a diferentes procesos de granulación y molienda, obteniéndose un granulado que puede utilizarse en diferentes aplicaciones.

Los productos de caucho son difíciles de reciclar por la gran estabilidad de los enlaces de entrecruzamiento covalentes generados en las reacciones de vulcaniza-

ción inducidas por aditivos de azufre (precisamente la finalidad del proceso de vulcanizado es aumentar las propiedades mecánicas y la resistencia de los compuestos de caucho natural o sintético SBR o EPDM). En la actualidad, las aplicaciones para este tipo de residuos son muy limitadas, siendo necesario el desarrollo de procesos de desvulcanización que posibiliten la recuperación del material base sin sufrir reacciones de degradación o rotura de sus cadenas poliméricas, posibilitando su reutilización o mezcla con caucho virgen u otros polímeros en materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas.

Se han investigado diferentes métodos de desvulcanizado de caucho. A continuación, se describen los principales métodos:

Método químico: Consiste en la utilización de agentes químicos (tipo disulfuros, tiol-aminas, etc.) que inducen la ruptura de los enlaces entrecruzados tipo carbono-azufre (C-S) o azufre-azufre (S-S). Se combina con tratamientos térmicos y mecánicos que aceleran las reacciones químicas de desvulcanizado. Se trata de un proceso discontinuo que tiene lugar en reactores cerrados con sistemas de agitación en los que los residuos de caucho se mezclan con los agentes químicos en condiciones controladas de altas temperaturas y presiones. Las reacciones químicas de desvulcanización resultan complejas y sus mecanismos y rendimientos todavía no están completamente caracterizados y controlados.

El principal inconveniente de este método radica en la alta toxicidad de los reactivos empleados (como por ejemplo difenil sulfuro), así como de las especies de descomposición generadas. Por otro lado, las reacciones de oxidación térmica implicadas pueden causar rupturas en las cadenas poliméricas del material, lo que merma las propiedades mecánicas del material recuperado.

Método con ultrasonidos: Este método consiste en la generación de ondas de ultrasonidos que buscan ser aplicadas sobre el material de caucho vulcanizado con la finalidad de inducir la ruptura de los enlaces entrecruzados C-S y S-S. No obstante, las condiciones de aplicación de las ondas generadas deben ser muy precisas para evitar la rotura de los enlaces C-C, lo que provocaría rupturas en las cadenas poliméricas del material. Este es precisamente uno de los inconvenientes del método, pues la eficacia en el grado de desvulcanización viene acompañada por una degradación en el polímero base.

Los primeros métodos de desvulcanización con ultrasonidos se investigaron en los años 1970, figurando algunas patentes al respecto. Con posterioridad, diferentes grupos de investigación han estudiado el efecto

del método con ultrasonidos en cauchos vulcanizados naturales y sintéticos (tipo EPDM o SBR) en procesos en continuo en extrusoras que incorporan un generador de ultrasonidos en alguna de sus secciones.

El empleo de ultrasonidos evita la utilización de agentes químicos peligrosos reduciendo los riesgos de toxicidad. No obstante, su eficacia está muy influenciada por la combinación de los diferentes parámetros de control del proceso y su interacción con las propiedades físicas del material de partida.

Método con microondas: Consiste en la aplicación de microondas que, dirigidas al material vulcanizado, aportan energía térmica que incide en la ruptura de los mismos enlaces de entrecruzamiento. Se requiere que el material de partida cuente con susceptores polares que permitan absorber los ultrasonidos y transformarlos en energía calorífica.

En el año 1978 la compañía americana Goodyear patentó una técnica de desvulcanización con el empleo de microondas. Diferentes estudios posteriores han evaluado la idoneidad del método con microondas para desvulcanizar cauchos provenientes de NFU. En este caso se trata de procesos en discontinuo en medios fluidizados, que requieren someter los materiales a tiempos de exposición extendidos para alcanzar temperaturas suficientemente elevadas.

Métodos biológicos: Ciertos microorganismos son capaces de atacar de manera selectiva los enlaces de azufre, lo que ofrecería ciertas posibilidades para desvulcanizar cauchos. Algunas investigaciones han permitido identificar ciertas especies de bacterias con esta capacidad. No obstante, estos métodos requieren someter las muestras a periodos prolongados de tratamiento (mínimos 10-15 días), en medios biológicos controlados y con efectos muy limitados a las capas más superficiales del material. Por estos motivos, aunque estos métodos biológicos siguen en proceso de investigación, su aplicación práctica a nivel industrial todavía es muy lejana.

Métodos termo-mecánicos: En este proceso el material se somete a altos esfuerzos de cizalla en determinadas condiciones de altas temperaturas que al tensionar las cadenas poliméricas provocan la ruptura de ciertos enlaces. Aunque estos métodos pueden llevarse a cabo en equipos discontinuos o semicontinuos como molinos de mezcla con rodillos, la opción más conveniente pasa por su implementación en procesos en continuo que tienen lugar en equipos que se conocen como extrusoras. En la extrusora, la fricción generada por los esfuerzos de cizalla a los que se somete el material conforme avanza transportado por el husillo se disipa en

forma de energía calorífica que induce la ruptura de los enlaces reticulados en el material vulcanizado. En los últimos años se han llevado a cabo diferentes estudios sobre el proceso de desvulcanizado de diferentes tipos de cauchos y materiales reticulados evaluando los efectos termomecánicos en extrusoras. La incorporación de aditivos específicos, tales como aceites plastificantes y agentes estabilizantes, también tiene un gran efecto en el proceso, pues pueden reducir el riesgo de degradación de la cadena principal polimérica.

La tecnología de extrusión es muy versátil y tiene una amplia implantación industrial. Las configuraciones de máquinas extrusoras abarcan diferentes tipologías, que van desde las extrusoras monohusillo, a las extrusoras cónicas y extrusoras modulares de doble husillo. En la literatura científica se han encontrado estudios que reportan la idoneidad de los procesos de extrusión en máquinas de doble husillo para llevar a cabo el desvulcanizado de cauchos NFU a escala industrial que permitirían la obtención de materiales compuestos con buenas propiedades mecánicas de elasticidad y resistencia a impacto.

Para el desarrollo del proyecto RECICAUTXU, los investigadores de AIMPLAS proponen un proceso continuo implementado en una extrusora modular de doble husillo que combine el método de desvulcanizado termomecánico de las partículas de caucho triturado con su dispersión en una matriz termoplástica de poliolefinas. El objetivo es lograr un material compuesto con mejoradas propiedades elastoméricas.

El trabajo desarrollado en AIMPLAS comienza con la optimización de la etapa de microtriturado del caucho NFU, para reducir el tamaño de partícula y aumentar la superficie específica con la finalidad de favorecer las interacciones físicoquímicas durante el proceso de desvulcanización. En los laboratorios de AIMPLAS este proceso puede simularse mediante un equipo micronizador (como el de la figura) que permite obtener un polvo de caucho de tamaño inferior a 0,8 mm (ver figura).





La siguiente fase abarca el diseño de la línea de reprocesado, configurando un sistema de extrusión de doble husillo que integre los puertos de dosificación simultánea de los materiales (caucho micronizado NFU y granza de termoplástico), con los puertos de desgasificación para extracción de volátiles. Uno de los aspectos fundamentales radica en el diseño del husillo, combinando elementos de transporte, con elementos de alta cizalla (para inducir la desvulcanización mediante la ruptura de los enlaces intermoleculares) y con elementos de dispersión que aseguren la homogeneidad de las fases en el material compuesto resultante. En las pruebas realizadas a nivel de planta piloto, se han optimizado los parámetros de control del proceso relativos a perfiles de temperatura, tiempos de residencia y ratios de producción. En la siguiente figura puede apreciarse la configuración de la línea de transformación en la planta piloto de AIMPLAS y el aspecto del material compuesto granulado obtenido.



La siguiente tarea comprenderá la transformación del material compuesto para obtener prototipos de planchas y perfiles extruidos en la planta piloto de AIMPLAS, llevándose a cabo la optimización de los parámetros y la caracterización de las propiedades mecánicas en laboratorio. Esta línea de desarrollo se enmarca en el interés de la industria del plástico para ofrecer productos extruidos con mejoradas propiedades elásticas y de resistencia a impacto que puedan ser utilizados como elementos de protección y seguridad. En la industria de la construcción y de infraestructuras de transporte se precisan materiales sostenibles con prestaciones suficientes de aislamiento y amortiguación frente a vibraciones, así como elementos modulares que faciliten su instalación o reposición, optimizando las operaciones de mantenimiento. En los edificios públicos y domésticos (hospitales, colegios, residencias, casas, etc.) se requieren elementos para la protección de las paredes, suelos, puertas, escaleras, esquinas, etc. para evitar los daños que pueden sufrir por las personas y elementos rodantes. Esta gama de elementos incluye: losetas, cantoneras, pasamanos, pivotes, bandas, esquineros, zócalos, etc. En el campo de la seguridad vial las normativas y regulaciones buscan ofrecer mayor nivel de protección pasiva a los actores más vulnerables, que incluyen a peatones, ciclistas y motoristas. Para ello resulta indispensable dotar a las vías de circulación con sistemas de contención (tipo guardarraíles o quitamiedos) o señalización (tipo postes) con elementos de protección, amortiguación y absorción de impactos que permitan reducir los daños por lesiones en caso de choques.

Esta investigación ha recibido financiación de la Agencia Valenciana de la Innovación (AVI), bajo el marco del Programa de Valorización y Transferencia de resultados de investigación a las empresas en 2022, actuación susceptible de ser cofinanciada por la Unión Europea a través de los fondos FEDER-

