



CONAHCYT

CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA



Dirección de Posgrado

Con base en el *Artículo 50. Distinciones* del Reglamento vigente del Programa de MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS, el Posgrado, otorga al estudiante:

YELTSIN OMAR ZÁRATE ORTIGOSA

DISTINCIÓN POR TRAYECTORIA ACADEMICA

Lo anterior en virtud de haber mostrado un excelente desempeño en los cursos comprendidos en el Plan de Estudios del Programa, logrando un promedio de 95/100 al concluir sus estudios.

La presente distinción se firma en la Ciudad de Saltillo Coahuila, a los 7 días del mes de noviembre de 2024.

M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Dirección de Posgrado



Dr. Victor Javier Cruz Degado
Presidente del Jurado
Calificador





CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES,
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



CIOA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA



2024

Felipe Carrillo
PUERTO

Saltillo, Coahuila a 13 de noviembre de 2024

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por YELTSIN OMAR ZÁRATE ORTIGOSA titulado Estudio de la devulcanización del polvo de llanta vía microondas: efectos de la temperatura, aditivos y medio de devulcanización; y su efecto en compuestos de polipropileno copolímero el cual fue presentado el día 07 de noviembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Dr. Víctor Javier Cruz Delgado
Presidente

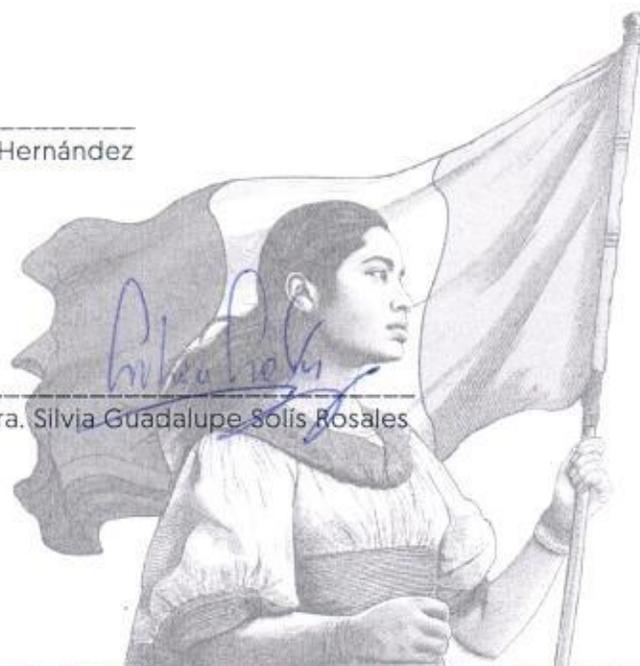
Atentamente,
SINODALES

Dr. José Antonio Sánchez Fernández
Secretario

Dr. Ernesto Hernández Hernández
Vocal

Dr. José Francisco Hernández Gámez

ASESORES



Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: YELTSIN OMAR ZÁRATE ORTIGOSA FIRMA 

TITULO: Estudio de la devulcanización del polvo de llanta vía microondas: efectos de la temperatura, aditivos y medio de devulcanización; y su efecto en compuestos de polipropileno copolímero

ASESORES: Dr. José Francisco Hernández Gámez FIRMA 

Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 07 de Noviembre de 2024

Sello de la Institución




Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Estudio de la devulcanización del polvo de llanta vía microondas: efectos de la temperatura, aditivos y medio de devulcanización; y su efecto en compuestos de polipropileno copolímero

Presentada por:

YELTSIN OMAR ZÁRATE ORTIGOSA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. José Francisco Hernández Gámez
Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales

Saltillo, Coahuila. México.

Noviembre, 2024

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Estudio de la devulcanización del polvo de llanta vía microondas: efectos de la temperatura, aditivos y medio de devulcanización; y su efecto en compuestos de polipropileno copolímero

Presentada por:

YELTSIN OMAR ZÁRATE ORTIGOSA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dr. José Francisco Hernández Gámez
Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales**

SINODALES



Dr. Víctor Javier Cruz Delgado
Presidente



Dr. José Antonio Sánchez Fernández
Secretario



Dr. Ernesto Hernández Hernández
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a los 7 días del mes de noviembre de 2024

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Yeltsin Omar Zárate Ortigosa', written in a cursive style.

YELTSIN OMAR ZÁRATE ORTIGOSA

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), al Departamento de procesos de transformación, y al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo a través del proyecto 6620 y la beca otorgada para poder realizar mis estudios de maestría.

Un agradecimiento especial a mis asesores, la Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales y el Dr. José Francisco Hernández Gámez por su paciencia, guía y consejo durante la realización de este proyecto. Por compartir su experiencia, conocimientos, ideas y por brindarme su amistad.

Agradezco a mis sinodales, el Dr. Víctor Javier Cruz Delgado, al Dr. José Antonio Sánchez Fernández, Ernesto Hernández Hernández y al Dr. Saúl Sánchez Valdés, por sus evaluaciones e ideas que contribuyeron al desarrollo y enriquecimiento de este trabajo de investigación.

Agradezco infinitamente al personal del Laboratorio Central por su apoyo en la caracterización de muestras. Especialmente a: la Dra. Esmeralda Monserrat Saucedo Salazar por permitir el acceso los principales equipos de caracterización empleados en este proyecto y su asistencia en la obtención de imágenes de microscopía óptica. A la L.C.Q María Guadalupe Méndez y a la M.C. Myrna Salinas Hernández por su asistencia y apoyo en la caracterización térmica mediante DSC, TGA y DMA de mis muestras, a la L.C.Q . Julieta Sánchez Salazar y a la M.C. María de Lourdes Guillén, por su asistencia en los procesos de extracción soxhlet y análisis FTIR, al Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza y a la Q.F.B Myriam Lozano Estrada por su apoyo para la obtención de imágenes de microscopía electrónica de barrido y nuevamente a la Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales por su constante apoyo en la interpretación de caracterizaciones y en particular por compartir su experiencia en la interpretación morfológica.

Un agradecimiento especial al Dr. Pablo González Morones, por brindar acceso a los reactores de microondas, fundamentales para el desarrollo de este proyecto, a su material y áreas de trabajo. Así como su orientación en el estudio del arte y en el uso de los reactores.

Agradezco al personal de la planta piloto 1, por brindar el acceso a materiales y equipos empleados en el desarrollo de este proyecto. En particular, al Dr. Jesús Fco. Lara García por las facilidades y por su asistencia en las pruebas de contenido en gel y MFI, nuevamente al Dr. Víctor J. Cruz Delgado por su orientación técnica en el uso de los equipos de procesamiento, así como otorgar el acceso a estos. Al Ing. Rodrigo Cedillo García por compartir su experiencia en los procesos de vulcanización y formulación de hules y que ahora disfruta de jubilación, mis mejores deseos.

Gracias al departamento de posgrado y su personal; las MC. Aída Esmeralda García Valdez, la MC. Gladys de los Santos Villareal, la Lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales, la Lic. Elvia Guadalupe González González y al Lic. Daniel Alejandro Alvarado Medrano. Este agradecimiento también se extiende al cuerpo docente, por compartir no solo sus conocimientos y experiencias, sino también por su admirable pasión por la enseñanza y su constante esfuerzo en poner la educación al alcance de todos.

A la Dra. Diana Iris Medellín por permitirme usar sus moldes para la fabricación de discos de hule.

A los Ing. Raúl Herrera Mendoza e Ing. José Luis Saucedo Morales, por su asistencia en la caracterización de azufre total y pruebas mecánicas, respectivamente.

A aquellas amistades cortas pero que fueron significativas; Brayán, Adeel y la Sra. María del Pilar "*Doña Pili*", gracias por su amistad.

A mis amigos y compañeros de clases; Brenda Nayeli, Edna Lizbeth, Karla María, José Carlos, Luis Daniel y Orlando. A mis amigos de CIQA; Diana Berenice, Raúl Alfonso, Ilse Ivonne, Leonel, Luis Antonio y Carolina. Les agradezco infinitamente por su amistad, por hacer mi estancia fuera de casa más amena y por los buenos momentos que atesoraré toda mi vida, gracias.

Finalmente, pero no menos importante, agradezco a mi familia; a mis padres Carmen y Vicente porque con su esfuerzo y cariño forjaron la persona que soy hoy. A mis hermanos Brendi, Aracely y Vicentito, a mi sobrina Aracely mi roomie estrella, por todo su amor y apoyo incondicional.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudió la modificación del polvo de llanta (GTR) en un reactor de microondas bajo condiciones controladas y estables, en un medio de reacción polar (etilenglicol) y uno no polar (1-octadeceno), en conjunto con hexadecilamina como agente devulcanizante. Se realizaron 24 reacciones de las cuales fueron seleccionadas aquellas que presentaron mayores cambios químicos y fisicoquímicos atribuidos a los procesos de devulcanización para ser caracterizadas con mayor detalle. Para corroborar la modificación del GTR se estudió la reorganización de los enlaces de azufre a través de los cambios en las bandas de absorción asociadas con los enlaces C-S y S-O, así como cambios en la estructura principal del polímero mediante análisis de FTIR. También, se emplearon técnicas de caracterización térmica y fisicoquímicas como DSC, contenido en fracción soluble y densidad de entrecruzamiento, las cuales permitieron establecer una relación entre los tratamientos de devulcanización y cambios en la red entrecruzada de los polímeros. Finalmente, el estudio de los polvos se complementó con un análisis morfológico, realizado con microscopía óptica y electrónica de barrido. El estudio morfológico reveló degradación superficial en las partículas tratadas a 200°C con 10 PHR de hexadecilamina, además que todas las muestras tratadas tienden a formar aglomerados, estos cambios fueron atribuidos a la modificación superficial del polvo debido a los efectos de la radiación con microondas y HDA. Con base en los resultados de las caracterizaciones se eligieron dos muestras tratadas como aquellas con las propiedades adecuadas para su integración en una matriz de polipropileno copolímero (PP-co-PE). Estas fueron; B.OD2 180°C con 67.4% de devulcanización y 7.52% de fracción soluble, y la muestra M14 DOH 180/6 LCA con 59.2% de devulcanización y 18.74% de fracción soluble.

Finalmente, se evaluó el efecto del GTR modificado en las propiedades fisicomecánicas, fisicoquímicas y térmicas de materiales compuestos fabricados con PP-co-PE como fase continua, utilizando diversas técnicas tales como: TGA, DMA, ensayos de tensión-elongación, MFI, microscopía ópticas y electrónica de barrido. Se encontró que las muestras tratadas presentaron una mejora en la interacción con la matriz polimérica, aumentando la resistencia a la ruptura, la viscosidad y mejorando la estabilidad térmica de los compuestos. Sin embargo, las condiciones de procesamiento empleados para

fabricar las mezclas mostraron no ser adecuadas para obtener mejores propiedades de tensión en los compuestos.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ANTECEDENTES	3
2.1.	Polvo de llanta (GTR); componentes y métodos de obtención	3
2.1.1.	Componentes.....	3
2.1.2.	Métodos de obtención.....	4
2.1.2.1.	Molienda a temperatura ambiente	4
2.1.2.2.	Molienda criogénica	5
2.1.2.3.	Molienda en ambiente húmedo	6
2.2.	Métodos de modificación del polvo de llanta	6
2.2.1.	Métodos de modificación superficial	7
2.2.2.	Métodos de devulcanización	8
2.2.2.1.	Método termomecánico.....	10
2.2.2.2.	Método mecanoquímico	11
2.2.2.3.	Método ultrasónico	11
2.2.2.4.	Método en material supercrítico	12
2.2.2.5.	Devulcanización microbiana	12
2.2.2.6.	Devulcanización vía microondas	12
2.3.	Principio de funcionamiento de los equipos de microondas.....	16
2.4.	Selección de disolventes para síntesis asistida por microondas	18
2.5.	Tipos de aparatos de microondas	20
2.6.	Diferencias entre hornos de microondas convencionales y reactores de microondas.....	21
2.7.	Incorporación de GTR en mezclas con termoplásticos.	22
2.7.1.	Características mecánicas de las mezclas de GTR con polipropileno. 22	
3.	JUSTIFICACIÓN.....	24
4.	HIPÓTESIS.....	24
5.	OBJETIVOS	25
5.1.	Objetivo general	25
5.2.	Objetivos específicos	25
6.	METODOLOGÍA	26

6.1.	Materiales	26
6.2.	Metodología experimental	26
6.2.1.	Modificación del GTR.	26
6.2.1.1.	Tamizado y remoción de aditivos de vulcanización	26
6.2.1.2.	Devulcanización del GTR con microondas	27
6.2.2.	Escalamiento de la producción de GTR devulcanizado	29
6.2.3.	Elaboración de compuestos poliméricos	29
6.3.	Técnicas de caracterización.	31
6.3.1.	Análisis químico.	31
6.3.1.1.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)	31
6.3.1.2.	Determinación del contenido en gel	32
6.3.1.3.	Determinación del porcentaje de devulcanización del hule	33
6.3.2.	Análisis térmico	34
6.3.2.1.	Análisis termogravimétrico (TGA)	34
6.3.2.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
6.3.3.	Análisis dinámico mecánico (DMA)	36
6.3.4.	Análisis morfológico	37
6.3.4.1.	Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva	37
6.3.4.2.	Microscopía óptica digital	39
6.3.5.	Análisis físico-mecánico	40
6.3.5.1.	Prueba de tensión-elongación	40
6.3.6.	Análisis reológico	41
6.3.6.1.	Índice de fluidez (MFI)	41
7.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
7.1.	Caracterización de los GTR modificados para la determinación de las mejores condiciones de devulcanización	42
7.1.1.	Determinación de contenido en gel	42
7.1.2.	Análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)	45
7.1.3.	Determinación del porcentaje de devulcanización del hule	50
7.1.4.	Análisis térmico	53
7.1.4.1.	Análisis termogravimétrico (TGA)	53

7.1.4.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	56
7.1.5.	Análisis morfológico.	60
7.1.5.1.	Microscopía óptica digital	60
7.1.5.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	63
7.1.5.2.1.	Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) 66	
7.2.	Caracterización de las mezclas de Polipropileno copolímero con cargas de GTR	68
7.2.1.	Análisis FTIR	68
7.2.2.	Análisis térmico	69
7.2.2.1.	Análisis termogravimétrico (TGA)	69
7.2.2.2.	Análisis dinámico mecánico (DMA)	73
7.2.3.	Análisis físico-mecánico	77
7.2.3.1.	Prueba de tensión-elongación	77
7.2.4.	Análisis Reológico	80
7.2.4.1.	Índice de fluidez (MFI)	80
7.2.5.	Análisis morfológico	81
7.2.5.1.	Microscopía óptica digital	81
7.2.5.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	83
7.2.5.2.1.	Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) 85	
8.	CONCLUSIONES	88
9.	TRABAJO A FUTURO	89
10.	ANEXOS	90
11.	BIBLIOGRAFÍA.	92

Lista de abreviaciones

GTR: Ground Tire Rubber (Polvo de hule de llanta)

ELT: end-of-life tires (Neumáticos fuera de uso)

CB: Carbon black (Negro de humo)

PHR: Parts per hundred of resins (partes por ciento de resina)

HDA: Hexadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$)

TPE: Thermoplastic elastomer (Elastómero termoplástico)

TPO: Thermoplastic olefin (Olefina termoplástica)

MIR: Mid-infrared (Infrarrojo medio)

UAP: Ultra Alta Pureza

DTMA: Dynamic Thermomechanical Analysis (análisis termomecánico dinámico)

DMA: Dynamic mechanical Analysis (Análisis dinámico mecánico)

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopía electrónica de barrido)

CLD: Crosslink Density (Densidad de entrecruzamiento)

ASTM: American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de pruebas y materiales).

1. INTRODUCCIÓN

Las llantas o neumáticos son una parte fundamental en el desarrollo y diseño de automotores ya que es el componente que permite la interacción entre el vehículo y la superficie de rodamiento, lo que da lugar a que los conductores puedan ejercer control sobre este [1]. Para la fabricación de los neumáticos se emplean principalmente compuestos de hule y se estima que alrededor del 65% de los diferentes tipos de hules producidos mundialmente se emplean en la fabricación de estos componentes [2]. En el año 2018 se estimó que la producción mundial de hules para neumáticos rondaba las 26.7 M de toneladas, de las cuales 14.46 M (54.15%) son hules sintéticos y 12.31 M (46.1%) de hule natural, produciendo aproximadamente 1.5 mil millones de neumáticos [3]. Mientras que en ese mismo lapso mil millones llegan al final de su vida útil [4], y gran parte de estos terminan en vertederos, lo cual representa un riesgo para el medio ambiente. Esto debido a que las sustancias empleadas para su fabricación pueden migrar hacia el exterior de las piezas generando lixiviados que penetran el suelo [5]. Además, debido a la estructura reticulada de los hules de las llantas la degradación y reintegración de estas resulta imposibilitada, lo que provoca su permanencia y acumulación en los rellenos sanitarios. De igual manera, los neumáticos representan un alto riesgo para los humanos por la probabilidad de funcionar como hábitats para especies portadoras de enfermedades (dengue, zika, malaria, etc.) [6]. En México, la ausencia de una industria de reciclaje sólida lo ubica en una situación semejante a la del contexto global, ya que para 2011 se estimaba que se desechaban alrededor de 40 millones de llantas anualmente, de las cuales sólo 5 millones conseguían ser recicladas [7]. La disposición en vertederos no representa una opción viable ambientalmente, tampoco lo es económicamente debido a los altos costos que implica la construcción y mantenimiento de estos espacios actualmente [5].

Debido a todos los aspectos adversos mencionados anteriormente, se han desarrollado diferentes métodos para el reciclaje de los neumáticos, las principales técnicas consisten en; recauchutado (proceso en el cual la banda de rodamiento de un neumático es sustituida por una nueva capa de caucho), incineración, pirólisis y la fabricación de materiales compuestos [4] siendo este último uno de los más prometedores debido al empleo de polvo de llanta o GTR (por sus siglas en inglés), el cual resulta en un relleno

de bajo costo. Sin embargo, el uso de GTR en materiales compuestos representa un gran reto debido a que la estructura reticulada evita la difusión molecular de las partículas en la interfase con las matrices, además, en conjunto con tamaños de partículas relativamente grandes (100-400 μm) da lugar a compuestos de propiedades mecánicas deficientes [8]. Debido a esto, se han llevado a cabo diversas investigaciones que buscan la modificación del GTR ya sea a través de métodos físicos y/o químicos [4]. Con respecto a la compatibilización química, esta puede ser reactiva o no reactiva y consiste en emplear diversos agentes químicos que mejoren la compatibilidad de las mezclas, por otro lado, los métodos físicos se basan en la aplicación de algún esfuerzo externo que conduce a la destrucción parcial o total de la estructura reticulada [9].

Dentro de estas técnicas, la devulcanización por microondas resulta prometedora, gracias a que el proceso aprovecha el calentamiento volumétrico del GTR causado por las microondas, lo que favorece un calentamiento uniforme respecto al generado por métodos de conducción y/o convección, lo que permite a la muestra alcanzar una cierta temperatura, la cual, es el factor más importante para lograr la devulcanización, ya que esta es la que permite la ruptura de diferentes enlaces de sulfuro [10].

Diversos autores han evaluado los efectos de las microondas en los hules con el fin de lograr un efecto de devulcanización, la gran mayoría de estos sistemas generalmente emplean equipos modificados a partir de equipos de microondas domésticos, los cuales al no estar originalmente diseñados para síntesis resultan en equipos con ciertas limitaciones tales como: la entrega de potencia, la nula seguridad y el no adecuado monitoreo de las variables de proceso. En este tipo de sistemas y sin agentes devulcanizantes se han observado conversiones no superiores al 20%, mientras que para sistemas con agentes devulcanizantes se han observado conversiones superiores al 50%, es por ello que la utilización de agentes devulcanizantes, en conjunto con un sistema que permita un control preciso de las variables de proceso, se espera que permita obtener mejoras sustanciales en el grado de devulcanización del GTR.

2. ANTECEDENTES

2.1. Polvo de llanta (GTR); componentes y métodos de obtención

2.1.1. Componentes

El polvo de llanta o ground tire rubber (GTR), por sus siglas en inglés, proviene del hule recuperado de neumáticos fuera de uso o end-of-life tires (ELT's) por sus siglas en inglés, el cual es obtenido a través de diferentes métodos de molienda, algunos de estos métodos serán descritos más adelante en este documento.

La composición de las llantas puede variar dependiendo de la clase de la que se trate, así como de la zona geográfica, sin embargo, las cantidades permanecen relativamente constantes [11].

Tabla 1. Composición general de llantas en función de su uso [4], [11], [12].

Material (wt. %)	Automóvil.	Camión.	Todoterreno
Hules naturales y sintéticos	41-48	41-45	47
Negro de humo y sílice	22-28	20-28	22
Metales	13-16	20-27	12
Agentes vulcanizantes	2.5	3	3
Aditivos	10-12	7-10	6
Textiles	4-6	0-10	10

En la Tabla 1, se muestran las proporciones promedio de los materiales empleados en la fabricación de las llantas, estos se encuentran distribuidos entre las diferentes secciones que integran a las llantas. Las secciones en las cuales generalmente se divide un neumático se ilustran en la Figura 1.

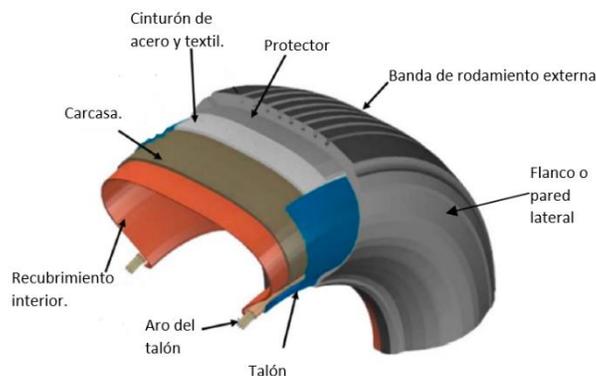


Figura 1. Principales secciones que integran la estructura de un neumático [2],[4],[11],[13], [14].

2.1.2. Métodos de obtención

Los procesos de recuperación de material a partir de neumáticos varían desde la reducción del tamaño hasta la devulcanización, la cual puede dividirse en cuatro niveles, de estos el nivel dos corresponde a la separación de los elementos de los neumáticos a través de operaciones de astillado, molienda ambiental y criogénica, entre otros. Las principales técnicas empleadas para llevar a cabo la reducción del tamaño de los desechos de llanta son: la molienda seca a temperatura ambiente, molienda criogénica y molienda en ambiente húmedo [2], [13].

2.1.2.1. Molienda a temperatura ambiente

Una parte fundamental en el proceso para recuperar materiales de utilidad de las ELTs es la reducción y separación de los componentes. Esta es una tarea complicada ya que en primera instancia los neumáticos fueron diseñados específicamente para durar. En la actualidad la mayoría de las plantas de reducción operan en condiciones ambientales. El procesado involucra la combinación de extractores de talones, cortadoras, separadores de acero y textiles, molinos de cilindros, etc. [2].

La molienda ambiental o molienda seca ambiental, es una técnica de molienda mecánica en la cual el hule vulcanizado es cortado con ayuda de molinillos dentados, permitiendo la obtención de partículas con tamaños de malla entre 10 y 30 (2000-595 μm) [5].

El proceso consiste por lo general en seis etapas (Figura 2), comenzando por la remoción del cable del talón, pasando por una molienda bruta que cortará las ELTs y las molerá hasta obtener virutas de tamaño uniforme, posteriormente con ayuda de vibración y electroimanes se retiran los componentes metálicos, finalmente se vuelve a pasar por otro proceso de molienda que reducirá aún más el tamaño de partícula para que posteriormente al pasar por un proceso de tamizado las partículas de hule caigan mientras que con vacío o con un pequeño flujo de aire las fibras, en forma de pelusa, sean removidas del GTR [2].

La molienda seca ambiental tiene como ventaja la obtención de un material con una alta relación de área superficial por unidad de volumen, sin embargo, durante el proceso se pueden alcanzar temperaturas de hasta 130°C [4], lo que podría dar lugar a la

degradación del polímero y una superficie áspera con rasgos de oxidación. Además que podría requerir refrigeración para prevenir la combustión [2], [12].

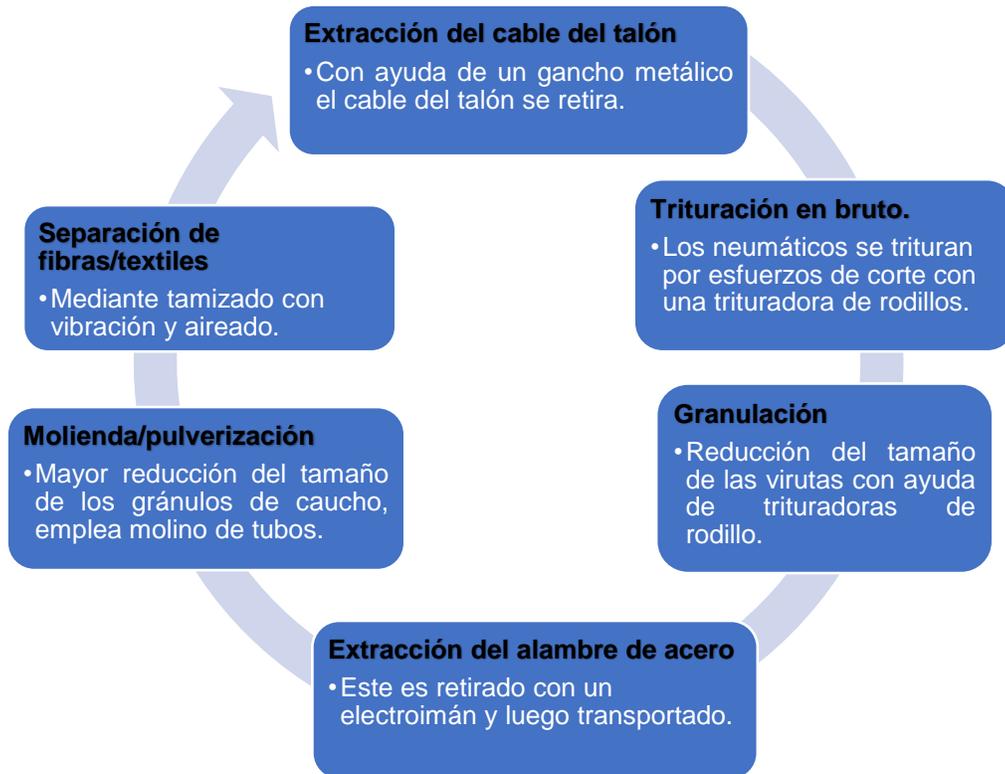


Figura 2. Operaciones para el procesamiento de hule en molienda a temperatura ambiente [2].

2.1.2.2. Molienda criogénica

La molienda criogénica o molienda en el estado vítreo, es una técnica desarrollada a mediados de la década de los 60's. La técnica consiste en colocar pequeñas piezas de hule vulcanizado, con un tamaño de una pulgada aproximadamente, en nitrógeno líquido para posteriormente ser procesado en un molino de bolas y obtener un polvo fino de tamaños de malla de 30 a 100 (595-149 μm). Un aspecto interesante es el papel del tiempo de inmersión en el nitrógeno líquido, ya que de este depende el tamaño de las partículas [5].

Esta técnica tiene ciertas ventajas entre las que destacan; la poca probabilidad de oxidación en la superficie debido a las bajas temperaturas y que el nitrógeno actúa como medio inerte [14].

Sin embargo, en la actualidad este método resulta de alto costo debido al alto consumo de nitrógeno como refrigerante [15]. Además, este método produce partículas con superficies lisas, lo que dificulta la interacción con las matrices poliméricas. A diferencia de la molienda ambiental que produce, con un menor costo de producción, un material de superficie rugosa con mayor área superficial y por lo tanto más útil para fabricar materiales compuestos [16].

2.1.2.3. Molienda en ambiente húmedo

Este proceso entra dentro de la clasificación de molienda a temperatura ambiente, y de hecho algunos autores la definen como una molienda ambiental modificada ya que esta funciona empleando un medio líquido en el cual se lleva a cabo la molienda [5]. La técnica consiste en colocar virutas de hule en un líquido, y proceder a triturarlas en un sistema de discos con ayuda de un disparo de agua alta presión [2]. El tamaño de partícula que se obtiene depende del tiempo de residencia del hule en el proceso de molienda, se han reportado tamaños que van desde la malla #400 hasta la #500 ($<37 \mu\text{m}$) [5].

Esta técnica como ventaja ofrece menores valores de degradación en las virutas, mayor limpieza de las partículas debido a que las impurezas son constantemente removidas por el “lavado” de estas [17], así mismo el producto presenta un área superficial grande, sin embargo, requiere un paso adicional de secado [12] lo que lleva a que esta técnica no sea muy usada, principalmente porque no ofrece mejoras significativas a la molienda ambiental seca que justifiquen tiempos de procesados mayores, así como una disminución real de los costos [2].

2.2. Métodos de modificación del polvo de llanta

La adhesión del GTR con una matriz polimérica ocurre en lo que se conoce como zona de transición interfacial (ITZ), por sus siglas en inglés, esta depende de las propiedades físicas y químicas de los componentes. La adhesión puede ser generada a través de interacciones físicas y mecánicas que dependen de la rugosidad y la capacidad de adsorción lo que da lugar a un acoplamiento mecánico. También puede ocurrir mediante mecanismos termodinámicos los cuales consisten en un proceso de equilibrio de propiedades tales como: disminución de la energía libre de superficie y la tensión

interfacial, o bien puede darse a través de enlaces moleculares derivados de las fuerzas intermoleculares como las interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de Van der Waals e interacciones químicas (formación de enlaces químicos covalentes y ionicos entre las fases) [3].

Como se mencionó anteriormente, la integración de GTR en mezclas poliméricas representa un enorme reto ya que debido a que la superficie de los hules; tienen una baja energía libre de superficie, carece de grupos funcionales polares (ej. CO, COO, OH y -OOH) [3],[18] y en general la estructura reticulada evita la difusión molecular de las partículas en la interfase con las matrices poliméricas, por lo que en conjunto con tamaños de partículas relativamente grandes (100-400 μ m) da lugar a la obtención de compuestos con propiedades mecánicas deficientes [8]. Para mejorar la interacción entre el hule y las matrices, el GTR debe ser modificado, estos cambios pueden realizarse en su superficie (funcionalización) o en la masa (devulcanización) [19], para ello se han estudiado diferentes técnicas que buscan su modificación ya sea a través de métodos físicos y/o químicos [4]. La compatibilización química puede ser reactiva o no reactiva y consiste en emplear agentes químicos que mejoren la compatibilidad de las mezclas. Por otro lado, los métodos físicos se basan en la aplicación de alguna energía externa. En alguno de estos métodos la estructura reticulada es afectada por la fuente de energía conduciendo a la destrucción parcial o total de la estructura reticulada [9], como ocurre en las técnicas basadas en esfuerzos mecánicos, termomecánicos, radiación γ , ultrasonido y microondas. En otros procesos, como el tratamiento con plasma, las condiciones de este conducen a una escisión de los enlaces químicos de la superficie y la formación de grupos funcionales [4].

En las siguientes secciones, se describirán algunas de las técnicas empleadas para la modificación del GTR, con especial énfasis en los procesos de devulcanización.

2.2.1. Métodos de modificación superficial

La modificación superficial del GTR es un método de compatibilización que tiene como objetivo crear sitios de interacción en la interfase. Dando lugar a un sistema “compatible”, con propiedades mecánicas útiles [13].

Para mejorar la compatibilidad entre hules y matrices poliméricas se puede modificar la superficie del hule empleando activadores, adhesivos y/o aditivos. Los métodos de modificación de superficie generalmente implican el incremento de la rugosidad de la superficie y/o la escisión de las cadenas dentro de las partículas de hule. Esto da lugar a mayores áreas superficiales aumentando las fuerzas físicas, como la fricción, entre la matriz y el hule; mientras que las cadenas e injertos obtenidos de la escisión favorecen un nuevo entrecruzamiento con la matriz [3].

La modificación superficial de las partículas de GTR puede llevarse a cabo principalmente por 3 tipos de métodos:

Métodos mecánicos: Se llevan a cabo principalmente en extrusores y a través de los esfuerzos mecánicos se induce la oxidación y degradación de las cadenas, además que se favorece la rugosidad de las partículas [19].

Métodos químicos: este tipo de modificación abarca diferentes procedimientos como lo son: polimerización de injertos, halogenación, oxidación reactiva, y recubrimientos [19]. Estas técnicas, en la actualidad se han llevado a cabo en escala de laboratorio y tienen como fin introducir grupos funcionales en la superficie del hule para que estos puedan interactuar con polímeros polares o ciertos compatibilizantes reactivos que mejoren la adhesión interfacial. Un ejemplo de ellos es la oxidación usando agentes como el permanganato de potasio, el peróxido de hidrógeno o ácidos químicos como el nítrico, sulfúrico o el perclórico [9].

Irradiación: Incluye a aquellos tratamientos tales como: corona y plasma, ya que cuando son aplicados generan especies oxidadas que mejoran la adhesión entre el hule y la matriz polimérica [19].

2.2.2. Métodos de devulcanización

Los polímeros vulcanizados, como se ha mencionado anteriormente; al contener una estructura altamente entrecruzada presentan dificultad para difundirse dentro de las matrices poliméricas, lo que genera problemas de compatibilidad. Para mejorar la compatibilidad entre estos, se puede aplicar una modificación del GTR en la masa; es

decir, se debe destruir la estructura entrecruzada, lo que dará más movilidad a las cadenas poliméricas, facilitando la interacción entre las fases del material compuesto [9].

La destrucción de la estructura entrecruzada es un proceso conocido como devulcanización o regeneración, a pesar de que estos dos conceptos son empleados como sinónimo, el primero consiste en la escisión de los enlaces sulfuro-sulfuro y carbono-sulfuro, lo que produce mayor plasticidad [9]; mientras que el segundo implica la escisión de enlaces carbono-carbono, dando lugar a una reducción en el peso molecular [12]. Sin embargo, ambos procesos suelen ocurrir de manera simultánea en los procesos de devulcanización lo que lleva a que sean empleados como sinónimos.

Para que un GTR conserve sus propiedades mecánicas y tenga buena procesabilidad, este debe contener una fracción soluble y un peso molecular tan alto como sea posible [20]. Una fracción soluble con un alto peso molecular deberían favorecer la adhesión entre el GTR y las matrices poliméricas [12]. Para cumplir con esta teoría se requiere de un proceso de devulcanización que sea selectivo con los enlaces que contengan azufre y preserven los enlaces C-C para mantener alto el peso molecular (MW) [9]. Sin embargo, esto resulta imposible en la práctica ya que, ambos procesos suelen ocurrir al mismo tiempo, esto debido a que las energías ligadas a la ruptura de estos enlaces se encuentran muy cerca la una de la otra (Tabla 2) [4].

Tabla 2. Valores de energía requeridos para escisión de enlaces [9].

Enlace	<i>Energía de ruptura (KJ/mol)</i>
C-C	348
C-S-C	285
C-S-S-C	268
C-Sx-C	251

Los procesos de devulcanización también se clasifican en físicos, químicos y microbiológicos [12], los primeros emplean energía externa para destruir la estructura tridimensional, mientras que los segundos emplean agentes de regeneración para que

reaccionen con el hule. Los métodos más ampliamente estudiados son: método termomecánico, termoquímico, devulcanización asistida por microondas y con ultrasonido [4].

2.2.2.1. Método termomecánico

Este método busca inducir la plastificación y calentar el material a través de esfuerzos de corte [21]. Este proceso se lleva a cabo en a altas presiones, en mezcladores internos o máquinas extrusoras [22], y a temperaturas de alrededor de 200°C [4], estos factores llevan a una reducción del MW del hule. Sin embargo, el uso de aditivos como disolventes y aceites pueden mejorar la homogeneidad térmica y favorecer las escisiones en la red entrecruzada. Diversos estudios han sido llevados a cabo, los cuales indican que existe una fuerte correlación entre las variables de operación de los equipos empleados (velocidades de tornillo, temperatura, configuración de tornillos, etc.) para llevar a cabo este procedimiento y obtener propiedades finales mejoradas en el material tratado [4].

Sin embargo, a pesar de que en teoría se trata de un método selectivo, en la práctica, debido a fluctuaciones de temperatura ocurren escisiones de cadena además de las escisiones de los enlaces de entrecruzamiento [21].

Este método consiste en dos etapas como se ilustra en la Figura 3. En la primera etapa el calor que se le aplica provee una energía superior a la necesaria para la ruptura de los enlaces polisulfuro, dejando solo los enlaces monosulfuro que son más fuertes. En la segunda etapa los esfuerzos de corte rompen los enlaces monosulfuro y a la par también generan escisiones carbono-carbono, lo que lleva a la formación de algunos productos secundarios como SO_2 y H_2S [21].

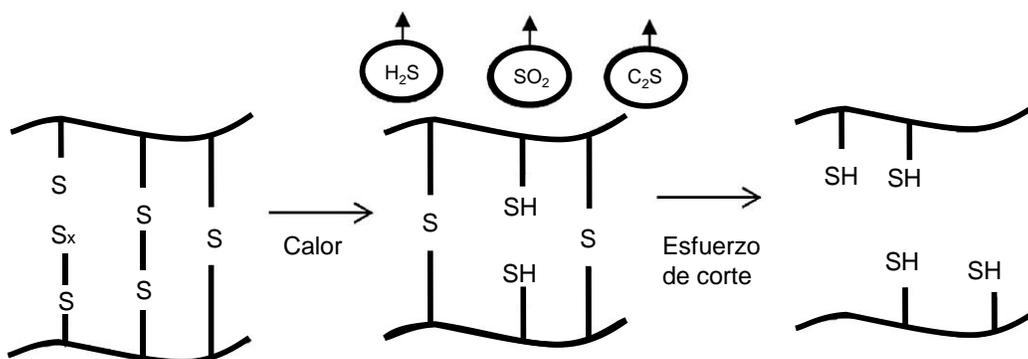


Figura 3. Mecanismo de devulcanización vía tratamiento termo mecánico [22].

2.2.2.2. Método mecanoquímico

Este es un método convencional, el cual es llevado a cabo en mezcladores de doble rodillo empleando agentes de recuperación o devulcanizantes. Este método se basa en aplicar energía térmica y mecánica a través del amasado, que en conjunto con los agentes de recuperación permitirán la regeneración del hule. Ya que durante el proceso de devulcanización, ocurre la formación de radicales libres los cuales pueden reaccionar entre sí, para evitar esto, la elección de un buen agente de recuperación es crucial ya que este debe tener la capacidad de prevenir la recombinación de los radicales poliméricos [23] para así prevenir la extensión de cadenas y obtener una densidad de entrecruzamiento menor [4] así como un incremento en la fracción soluble [24].

Un efecto adverso de las altas temperaturas es que pueden llevar a la degradación de las cadenas [4]. Esto debido a un efecto de degradación oxidativa inducida por la presencia de aire y los esfuerzos de corte [23].

Algunos de los agentes químicos de recuperación son: peróxido de benzoílo, disulfuro de tetrabenciltiuram, disulfuro de difenilo, y ácido tiosalicílico, estos son empleados en proporciones que no superan el 10% en peso [4]. Los agentes más prometedores son los disulfuros dispersos en aceites [25].

2.2.2.3. Método ultrasónico

Este proceso fue estudiado por primera vez en 1973 y patentada en 1987 con la devulcanización de una pequeña pieza usando ondas de ultrasonido de 50kHz. Se atribuyó una selectividad hacia enlaces carbono-azufre y azufre-azufre, sin afectar los enlaces carbono – carbono. Ya que las propiedades de los hules, cuando fueron revulcanizados, resultaban similares a los originalmente vulcanizados [26].

Se cree que debido a que los enlaces S-S requieren menos energía para la ruptura (Tabla 2) que los enlaces C- C, las ondas de ultrasonido son capaces de proveer dicha energía y sin la necesidad de disolventes o plastificantes. Las ondas de ciertas frecuencias en conjunto con la temperatura favorecen una rápida ruptura de la red tridimensional [24]. La amplitud de las ondas y el tiempo de tratamiento determinan la eficiencia del proceso [4] ya que se ha observado un decremento en la fracción de gel y de la densidad de

entrecruzamiento cuando las frecuencias aplicadas se ubican en el rango de 0 a 7.5 μm y ocurre el efecto contrario cuando la amplitud va de 7.5 a 10 μm .

2.2.2.4. Método en material supercrítico

Este método aprovecha las propiedades de los fluidos supercríticos (alta difusividad y conductividad térmica y baja viscosidad) para promover la difusión de los agentes devulcanizantes hacia adentro del hule ya que, debido a la estructura tridimensional, las cadenas se oponen a la difusión de estos, lo que dificulta el proceso de devulcanización [23].

Un ejemplo de este proceso es la devulcanización de virutas de EPDM en un extrusor de doble husillo empleando CO_2 supercrítico [24] ya que este es económico, no inflamable y químicamente inactivo. Y en conjunto con agentes de recuperación, como el disulfuro de difenilo (DD) se ha observado que las moléculas de este se solvatan, lo que permite la penetración en el hule y favorece las escisiones de los enlaces mono y polisulfuro [23].

2.2.2.5. Devulcanización microbiana

En esta técnica pertenece al tipo de ataques biológicos ya que emplea microorganismos para romper selectivamente los enlaces sulfuro [22]. El metabolismo de los microorganismos presenta actividad biológica en los sulfuros ya que oxidan el azufre en sulfatos.

Se han analizado diferentes especies de microorganismos entre las que destacan; Thiobacillus, Sutfolobus acidocaldaius, sphingomonas y T. ferrooxidans. Sin embargo, es necesaria la remoción previa de los aditivos añadidos durante la vulcanización original ya que estos afectan el desarrollo de los microorganismos [23].

Este proceso tiene un alcance bastante pequeño, por lo que la devulcanización solo ocurre en la superficie del GTR. En la actualidad estos procesos siguen en estudio y solo han sido aplicados a escala de laboratorio [22].

2.2.2.6. Devulcanización vía microondas

Esta técnica aprovecha la capacidad de los materiales de interactuar con campos electromagnéticos y así absorber la radiación de microondas [27] para generar

movimientos moleculares que promuevan el aumento de temperatura en las muestras, provocando la ruptura de la estructura reticulada de los hules [22]. El método fue presentado y patentado por Goodyear Tire & Rubber Co. en 1978. En dicha patente especificaba que para materiales comerciales la energía requerida se ubicaba en el rango de 75-100 watt-horas por libra, así mismo que la frecuencia de trabajo se encontraba entre 915 y 2450 MHz, que es el rango de frecuencias asociado con las microondas [28]. Esta técnica tiene como ventaja el calentamiento volumétrico, ya que genera el calor desde el interior hacia la superficie del GTR, por lo que promueve un calentamiento uniforme [24] que aunado a un adecuado control de la energía se puede llevar a cabo la escisión selectiva de enlaces S-S y C-S evitando la ruptura de enlaces C-C y la consecuente degradación o depolimerización del hule. No obstante, un tiempo de exposición excesivo a las microondas puede conducir a la degradación del polímero a través de la ruptura de los enlaces C=C, obteniendo materiales de menor peso molecular [27].

Para poder llevar a cabo este procedimiento, se requiere que el material a tratar sea polar [13] ya que estos pueden generar momentos dipolares que se traducen en un calentamiento uniforme. Sin embargo, los hules que generalmente se emplean en la fabricación de neumáticos suelen tener muy poca capacidad para absorber microondas, aunque se ha observado que la presencia de negro de humo (Carbon Black, CB) induce un fenómeno conocido como polarización de Maxwell-Wagner [29] que aunado con la alta conductividad térmica y capacidad calorífica del CB, se logra un calentamiento uniforme [13]. El calentamiento uniforme es necesario para asegurar que la temperatura alcanzada por el material sea igual en toda la muestra ya que la temperatura final que alcanza el hule durante el tratamiento es el factor más importante para el éxito de la devulcanización [10].

El método de devulcanización por microondas, es considerado un método innovador y atractivo para el reciclaje de residuos de llantas [10], ya que en los últimos años se han dirigido grandes esfuerzos en el desarrollo de investigaciones que siguen el tratamiento de GTR o productos elastoméricos a través de microondas, en los que se han logrado varios avances. Como algunos nuevos experimentos en los que se emplean agentes

devulcanizantes en conjunto con técnicas de oxidación, como en el trabajo de Buitrago-Suescún, O. & Britto, R.[30] quienes estudiaron los efectos sobre el GTR de una oxidación con KMnO_4 con H_2O_2 y un posterior tratamiento con microondas en un horno doméstico con 1000W de potencia, obteniendo valores de devulcanización de hasta el 48.5%.

Otro ejemplo es la comparación entre métodos de tratamiento con radiación UV y con microondas llevado a cabo por Aboelkheir, M. & colaboradores, quienes evaluaron el porcentaje de entrecruzamiento de muestras de SBR vulcanizado antes y después de recibir tratamiento con microondas y radiación UV empleando un equipo de 900W, variando el tiempo de exposición y sin agentes de devulcanización, ofrece valores de devulcanización de hasta 19.6% para un tiempo de exposición de 4 minutos [31].

Ábel, D. & colaboradores, evaluaron el contenido de gel de muestras de GTR antes y después de una devulcanización en dos diferentes tipos de microondas, uno doméstico de potencia controlada y uno de laboratorio con control de temperatura. Obteniendo devulcanizaciones no mayores al 15% en sistemas sin agentes devulcanizantes. Y concluyeron que, si bien no hay diferencias muy significativas en los resultados entre un equipo y el otro, el equipo de laboratorio proporcionó un proceso más fácil de controlar, así como un GTR devulcanizado con una calidad uniforme [32].

Otros autores como Khavarnia, M. & Ostad, S. quienes en 2016 con un microondas modificado de 900W y una frecuencia de 2000 MHz, evaluaron los efectos de varios agentes devulcanizantes en conjunto con aceites sobre hules de butilo obteniendo grados de devulcanización de hasta el 83% empleando hexadecilamina HDA con aceite parafínico. Para describir el proceso en que ocurre la escisión de enlaces sulfuro mediante tratamiento por microondas estos mismos autores han propuesto mecanismos de radicales libres para sistemas con agentes devulcanizantes tales como DPDS (disulfuro de difenilo), CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida) y TMTD (disulfuro de tetrametiluram) (Figura 4). En los cuales primeramente ocurre la escisión de las cadenas poliméricas a través de los enlaces de azufre para generar dos radicales. De manera paralela, el agente devulcanizante se descomponen para formar otros dos

radicales, los cuales posteriormente reaccionarán con los radicales poliméricos para así finalmente formar moléculas estables [33].

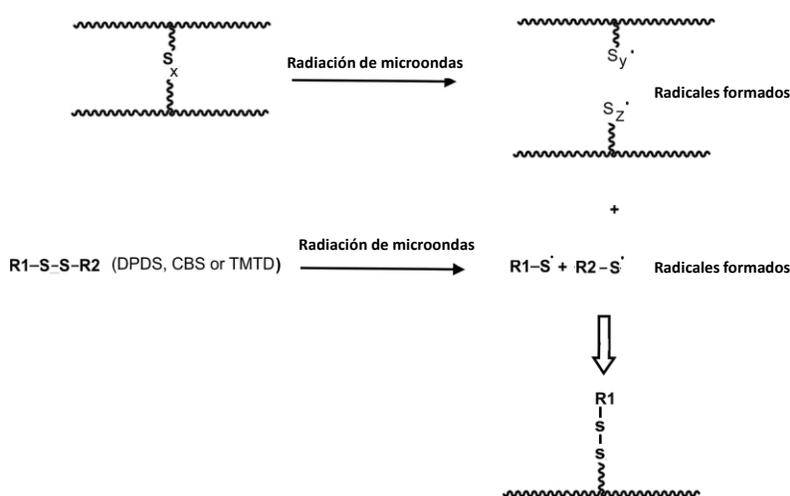


Figura 4. Propuesta del mecanismo de devulcanización con DPDS, CBS y TMTD vía radicales libres [33]

Por otro lado, compuestos nucleofílicos, como los tioles y aminas, han sido estudiados y propuestos como agentes de devulcanización debido a que contienen un par de electrones sin compartir. Las aminas, son consideradas como los nucleófilos más fuertes ya que es sabido que para el caso de las aminas primarias y secundarias, estas son capaces de romper enlaces cíclicos de octasulfuro [34]. Esto lo consiguen a través de un mecanismo nucleofílico, semejante al mostrado en la Figura 5 en donde las cadenas poliméricas presentan una escisión en sus enlaces azufre, dividiéndolas en dos especies iónicas, este modelo es el sugerido para la devulcanización con HDA.

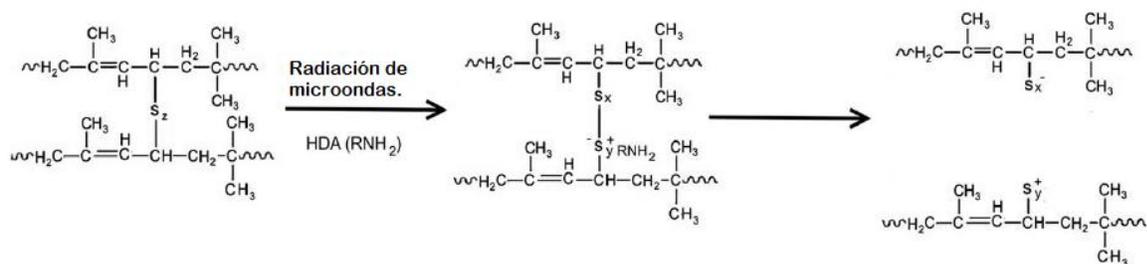


Figura 5. Mecanismo iónico propuesto para la devulcanización con HDA [33].

La reactividad de las aminas no parece estar influenciada por el número de protones unidos al nitrógeno ni por el nivel de basicidad de estas. La presencia de átomos alfa (α)

de hidrógeno en las aminas parece ser el factor más importante en la reactividad [21], [34]. Ya que estos átomos, durante la devulcanización, pueden formar enlaces de hidrógeno con el azufre el cual al contener una carga negativa se reduce, facilitando la ruptura de los enlaces S-S, este fenómeno se ilustra en la Figura 6 donde se representa una reacción de devulcanización en la cual se empleó un disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina-urea [35].

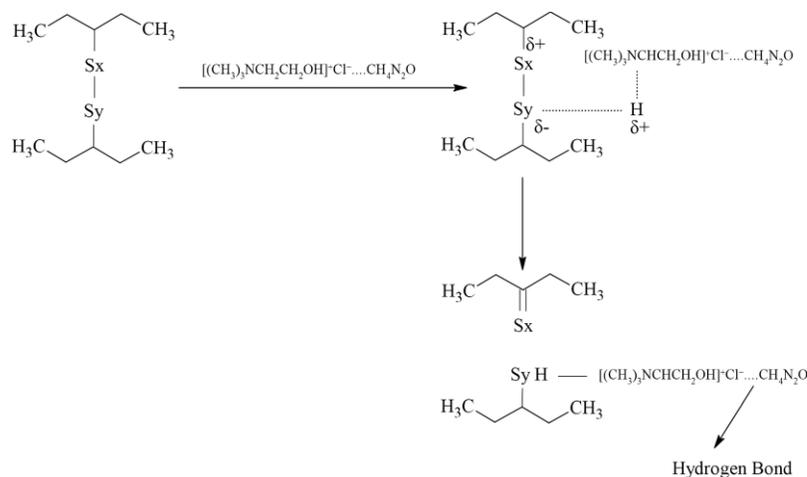


Figura 6. Mecanismo de devulcanización con ChCl-urea DES, en donde el hidrógeno proviene de un carbón α [35].

Algunos autores sugieren que la escisión de entrecruzamientos polisulfídicos es posiblemente debido a una deslocalización $p\pi-d\pi$ del par de electrones sigmas desplazados durante el ataque nucleofílico [5], [36].

2.3. Principio de funcionamiento de los equipos de microondas

Las relaciones entre energía y materia son las mismas que rigen las interacciones entre las microondas y una muestra. Las ondas electromagnéticas no requieren de un medio para propagarse y un nivel de energía puede ser asociado con los diferentes tipos de radiación [37]. Los diferentes tipos de radiación se encuentran distribuidos a lo largo del espectro electromagnético, el cual cubre ondas electromagnéticas en un rango de frecuencias de 1 Hz hasta 1025 Hz [38]. La energía de radiación puede clasificarse en términos de sus efectos en la materia, tomando en cuenta que cada tipo de onda electromagnética tiene asociada una frecuencia particular y por lo tanto una cantidad de energía, tal como lo describe la ecuación de Planck, por lo que pueden clasificarse

principalmente en: radiación ionizante; como los rayos equis (α) y gamma (γ), así como radiación no ionizante; donde se encuentra la radiación UV, visible, infrarroja, microondas y las ondas de radio. Las microondas se ubican en el rango de frecuencias que van desde 300 hasta 300,000 MHz, en equipos de laboratorio y doméstico se emplea una frecuencia de 2450 MHz, lo que ocasiona alineación iónica y dipolar [37].

El calentamiento con microondas consiste en emplear radiación electromagnética en el rango de frecuencias de 0.3 a 30 GHz para generar calor en un material [39].

Los materiales interactúan con las microondas ya sea; reflejándolas, como sucede con los metales que no se ven afectados por las microondas ya que su superficie las desvía; transmitiéndolas, como es el caso de materiales transparentes tales como PTFE y cuarzo o absorbiéndolas, como sucede en materiales polares como el agua. Por este motivo, los equipos de microondas existentes tienen componentes que emplean estas tres formas de interacción para garantizar que la radiación interactúe principalmente con la muestra y no los componentes del equipo en sí [37]. Como se mencionó anteriormente, los equipos de microondas operan generalmente en la frecuencia de 2.45 GHz por lo tanto los fotones de esta longitud de onda tienen una energía de alrededor de 0.0016 eV, por lo que las microondas no son capaces de provocar reacciones químicas por sí solas. En cambio, la química asistida por microondas tiene su base en la eficiencia del calentamiento de los materiales debido a los efectos del calentamiento dieléctrico, cuyo fenómeno tiene su origen en la capacidad de los materiales para absorber energía y transformarla en calor debido al componente eléctrico del campo electromagnético [39], esto se logra por cuatro mecanismos (Figura 7): polarización dipolar, conducción iónica, polarización electrónica y polarización interfacial [38].

La **polarización dipolar** ocurre por la interacción del campo eléctrico de las microondas con un material con dipolos, ya que las moléculas dipolares se alinean y/o agitan con el campo eléctrico lo que causa la rotación de estas, transformando la energía de radiación en cinética, generando colisiones entre partículas y resultando en un incremento uniforme de la temperatura [37], [40].

La **conducción iónica (polarización iónica)** ocurre en soluciones y suspensiones que contienen iones, los cuales se mueven en dirección del campo eléctrico. Los choques

entre estos generan el calentamiento, este mecanismo depende de la concentración y la movilidad de los iones [40]. La absorción de energía por este método es más efectiva y rápida [38].

La **polarización electrónica**, ocurre cuando un momento dipolar es inducido al rotar el centro de la carga de electrones con respecto del núcleo [40].

La **polarización interfacial** o polarización de superficie, ocurre por la acumulación de cargas en la superficie de la interfase entre partículas y matrices, es decir la inducción de cargas superficiales por la acción de microondas [40].

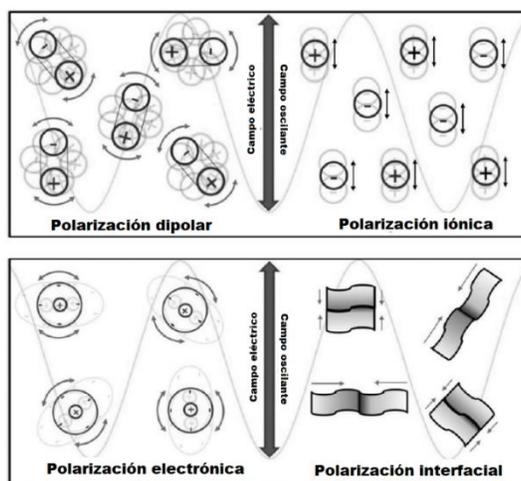


Figura 7. Representación gráfica de los mecanismos de polarización [38].

2.4. Selección de disolventes para síntesis asistida por microondas

En las reacciones, los componentes tales como los disolventes y reactivos pueden absorber radiación de manera desigual, por lo que la absorción total en un sistema está relacionado a las contribuciones de todos los componentes. [41]

De manera general, la interacción entre los campos eléctricos y la materia se evalúa en función de la respuesta dieléctrica [37], y la capacidad de un material para convertir la energía de radiación está determinada por el factor de pérdida $\text{Tan}\delta = \epsilon'' / \epsilon'$, donde ϵ'' es la pérdida dieléctrica ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), el cual indica la eficiencia en que la radiación se convierte en calor, siendo ϵ' la constante dieléctrica ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), la cual se relaciona con la

polarizabilidad de las moléculas. Entre mayor sea la $\tan \delta$ más eficiente será el calentamiento de una sustancia [40]. De manera simplificada puede decirse que una sustancia más polar conduce a aumento de la temperatura mucho más rápido.

La polaridad es una guía útil en la elección de un disolvente, ya que si lo que se requiere es una alta temperatura un disolvente altamente polar deberá ser usado, mientras que disolventes transparentes a las microondas pueden actuar como “radiadores moleculares” y mejorar la reactividad [41], así mismo, para reacciones sensibles a la temperatura estos pueden actuar pueden ayudar a mantener temperaturas internas bajas.

La elección de un disolvente dependerá principalmente del efecto de calentamiento que se requiera para llevar a cabo una reacción química. A continuación, se muestran algunos ejemplos de disolventes comúnmente usados y su factor de pérdida.

Tabla 3. Disolventes orgánicos comúnmente usados. Clasificados por su eficiencia para calentamiento con microondas [42].

Alta ($\tan \delta > 0.5$)		Media ($\tan \delta 0.1- 0.5$)		Baja ($\tan \delta < 0.1$)	
Disolvente	$\tan \delta$	Disolvente	$\tan \delta$	Disolvente	$\tan \delta$
Etilenglicol	1.350	2-Butanol	0.447	Cloroformo	0.091
Etanol	0.941	Diclorobenceno	0.280	Acetonitrilo	0.062
DMSO	0.825	NMP	0.275	Acetato de etilo	0.059
2- Propanol	0.799	A. Acético	0.174	Acetona	0.054
Acido fórmico	0.722	DMF	0.161	THF	0.047
Metanol	0.659	Dicloroetano	0.127	Diclorometano	0.042
Nitrobenceno	0.589	Agua	0.123	Tolueno	0.040
1-Butanol	0.571	Clorobenceno	0.101	Hexano	0.020

2.5. Tipos de aparatos de microondas

Los equipos de microondas generalmente se clasifican en dos tipos:

Monomodal: Estos equipos son capaces de crear un modelo de onda estacionaria a través de interferencias en el campo, lo cual da lugar a un sistema con nodos sin energía de microondas y antinodos con máxima energía, como se ilustra en la Figura 8. Estos equipos tienen como ventaja una alta velocidad de calentamiento; sin embargo, solo una muestra puede ser irradiada a la vez, como se ilustra en la Figura 9, donde se muestra un diagrama típico de la ubicación del sistema generador de microondas (magnetron) y la muestra.

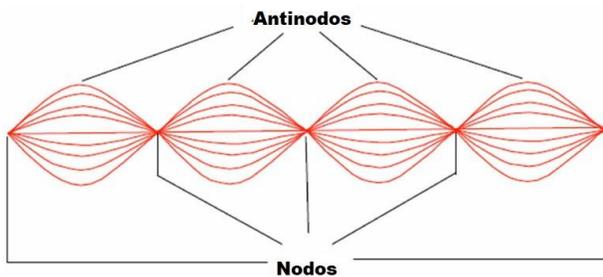


Figura 8. Patrón estacionario de ondas generado en aparatos monomodal [39].

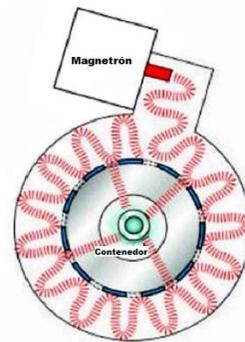


Figura 9. Mecanismo de calentamiento de equipos monomodal [39]

Multimodal: La mayoría de los equipos domésticos son de este tipo, a diferencia de los monomodal, evitan generar patrones de onda a través de una dispersión caótica de las microondas dentro del horno (Figura 10) ya que permite aumentar el área de calentamiento efectivo, esto permite calentar más de una muestra a la vez. Generalmente se emplea para procesos a granel, como los análisis químicos de incineración y extracción [40].

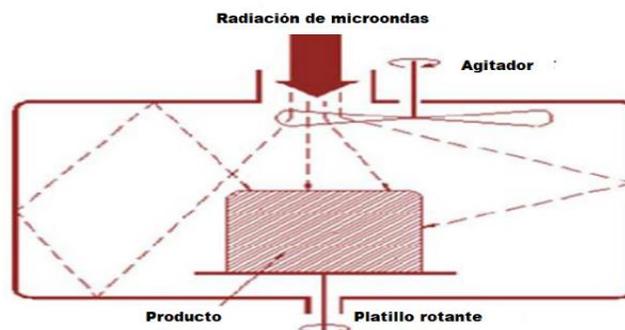


Figura 10. Esquema del diseño de equipos multi-modal [40].

2.6. Diferencias entre hornos de microondas convencionales y reactores de microondas

En inicios de la síntesis asistida con microondas, los hornos de microondas domésticos fueron pioneros para el desarrollo de esta metodología, sin embargo, el desarrollo tecnológico a la fecha ha permitido el desarrollo de equipos con instrumentación dedicada, lo que también ha dado lugar a que algunas revistas de revistas científicas de alto impacto impusieran ciertas restricciones para la publicación de artículos que emplean hornos domésticos como fuentes de calor [43]. Por ello, resulta importante conocer algunas de las ventajas que ofrecen los equipos de microondas desarrollados específicamente para propósitos de síntesis. Estas pueden ser:

Seguridad: Los hornos convencionales al estar diseñado para fines domésticos carecen de barreras de protección frente eventualidades que podrían presentarse cuando se emplean para ejecutar reacciones químicas como los son incrementos de presión y temperatura. Algunos modelos de reactores pueden operar de manera segura a temperaturas de hasta 300°C y 80 bares de presión [42].

Tiempos de reacción cortos: Se pueden emplear viales sellados en los reactores de microondas, incrementando la presión interna y permitiendo operar a temperaturas superiores a las de los puntos de ebullición de ciertos disolventes, dando como resultado disminución en los tiempos de reacción de acuerdo con la ley de Arrhenius.

Monitoreo de los parámetros de control: Los hornos convencionales por si solos no cuentan con la instrumentación adecuada para el monitoreo de las variables de proceso, mientras que los reactores cuentan con instrumentación dedicada como lo son: sensores IR para medición de temperatura, sensores de presión, agitación magnética que mejora la distribución de la temperatura y favorece la repetibilidad de los procesos, así como paneles digitales donde se muestra en tiempo real los datos [42].

Entrega de potencia continua: Los reactores de microondas brindan la posibilidad de proveer una potencia constante de radiación así mismo como para ajustarla y brindar la energía necesaria para mantener la temperatura de reacción constante. Mientras que los equipos caseros generalmente carecen de control de potencia, lo que da lugar a picos de energía que podrían resultar peligrosos al momento de realizar alguna reacción [42].

2.7. Incorporación de GTR en mezclas con termoplásticos.

El hule devulcanizado no solo resulta interesante para la fabricación de mezclas elastoméricas, sino también para la preparación de compuestos de hule/termoplásticos. El GTR devulcanizado ya ha sido incorporado en diversas matrices termoplásticas entre las cuales destacan polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (HDPE), co-poliéster (COPE) y poliestireno (PS) [44].

2.7.1. Características mecánicas de las mezclas de GTR con polipropileno.

Las mezclas de GTR-PP pertenecen a una categoría de elastómero termoplástico (TPE) denominado olefina termoplástica (TPO), ambos por sus siglas en inglés. En esta misma clasificación se encuentran los TPE preparados con polietilenos, poliamida 6, polimetilmetacrilato, entre otros. Estas mezclas son obtenidas directamente del mezclado en fundido de un elastómero con un termoplástico, pueden ser fabricadas en procesos batch empleando mezcladores internos, o en continuo, a través de procesos de extrusión. Consisten en materiales con una morfología variada debido a que las partículas de hule pueden presentar cambios en su tamaño y forma derivados de la coalescencia o ruptura de estas debido a los altos esfuerzos de corte inducidos durante el procesado [9].

Como se ha mencionado anteriormente en este documento, una parte importante del desempeño de las mezclas depende en gran medida de la naturaleza de los componentes, así como de la interacción entre ellos. Por lo que la adhesión interfacial y las características morfológicas de las mezclas juegan un rol importante para la obtención de compuestos con buenas propiedades. Un ejemplo de ello es el efecto del tamaño de partícula del GTR (Figura 11), que en los trabajos de Ismail et al. [45] con mezclas de polipropileno y polvo de llanta, se observó que las muestras que contenían partículas más pequeñas exhibían la mayor elongación en la ruptura, esto con respecto de las muestras que contenían polvos de mayor tamaño. En ese mismo estudio, se evaluó el efecto de la concentración de GTR (Figura 12) y se observó una reducción del 20% en la resistencia a la tensión, 25% en el módulo de tensión y una disminución en la elongación a la ruptura de más del 90% en las mezclas con 30% de GTR.

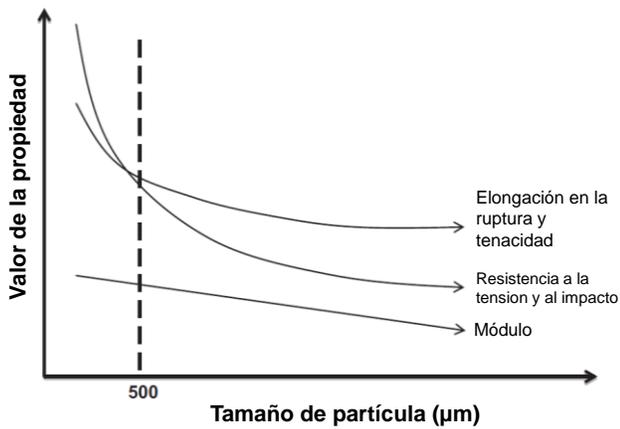


Figura 11. Efecto del tamaño de partícula del GTR en las propiedades mecánicas de mezclas termoplásticas.

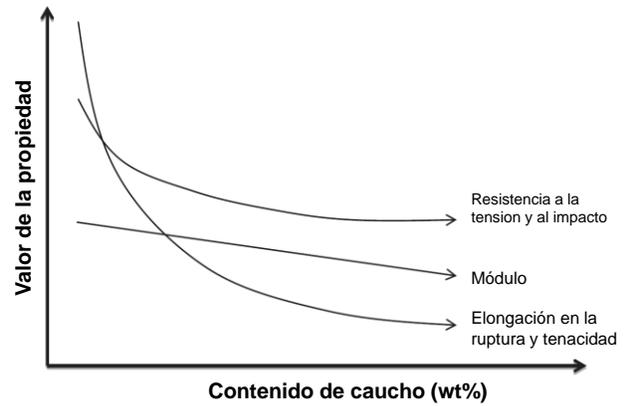


Figura 12. Efecto del contenido de hule de llanta en las propiedades de las mezclas termoplásticas.

Como se mencionó anteriormente, la adhesión interfacial tiene un rol importante en la obtención de compuestos con buenas propiedades, por ello, el empleo de GTR modificado en la fabricación de TPOs ha sido de especial interés ya que son capaces de mejorar la adhesión interfacial. Esto se pudo observar en trabajos donde se empleó GTR modificado con alilamina y radiación UV para elaborar mezclas con PP. Las mezclas exhibieron una mejora en la resistencia a la tensión y elongación en la ruptura del 9% y 7% respectivamente. Además, esta modificación mejoró la dispersión del GTR en la fase continua [12], [46].

3. JUSTIFICACIÓN

Como se ha observado, la devulcanización del polvo de llanta alcanzada en los hornos de microondas tradicionales se encuentra en el orden del 15% en sistemas sin agentes devulcanizantes lo que resulta en procesos poco selectivos e ineficientes. Por ello resulta de gran importancia estudiar otros métodos que permitan una mayor selectividad y que a su vez sean amigables con el medio ambiente.

En el presente trabajo de tesis se pretende estudiar la devulcanización del GTR en un reactor de microondas bajo condiciones controladas y estables, en conjunto con hexadecilamina como agente devulcanizante. Con ello se espera superar los obstáculos en seguridad, repetibilidad y control de variables que suelen presentarse en la devulcanización en hornos de microondas convencionales, obtener un producto de mejor calidad que favorezca las propiedades fisicomecánicas de compuestos poliméricos preparados con estos y posicionar esta tecnología como un método altamente efectivo y de baja energía para la depolimerización de materiales entrecruzados.

4. HIPÓTESIS

El tratamiento de devulcanización sobre el polvo de llanta empleando un reactor de microondas en conjunto con un agente devulcanizante y un medio de reacción adecuado, promoverán altas tasas de devulcanización, lo que resultará en un efecto positivo en las interacciones interfaciales del GTR con la matriz de polipropileno copolímero, mejorando las propiedades fisicomecánicas de la mezcla.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Devulcanizar el polvo de llanta en un reactor de microondas estudiando el efecto de las variables (temperatura, aditivo y medio de devulcanización) sobre el grado de devulcanización y evaluar el efecto que tiene el polvo de llanta con el tratamiento de microondas sobre las propiedades fisicomécanicas en compuestos poliméricos elaborados con polipropileno copolímero.

5.2. Objetivos específicos

- 1.- Determinar las mejores condiciones de devulcanización del GTR vía microondas.
- 2.- Evaluar las propiedades fisicoquímicas y morfológicas del GTR modificado.
- 3.- Evaluar el efecto del GTR modificado en las propiedades fisicomecánicas, fisicoquímicas y térmicas de los materiales compuestos elaborados.
- 4.- Verificar los mecanismos de devulcanización del GTR vía microondas y su interacción con la matriz del PP.

6. METODOLOGÍA

6.1. Materiales

Para el desarrollo de este proyecto se empleó polvo de llanta con un tamaño de partículas de entre 100-150 micras, este fue suministrado por la empresa Genbrugger S.A de C.V. Y polipropileno copolímero random (Profax SL559M) de la empresa INDELPRO. Los reactivos empleados fueron los siguientes: acetona RA ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) de la marca CTR scientific (>99.5%), tolueno ($\text{CH}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) ACS de J.T Baker (>99.5%), monoetilenglicol ($\text{H}_2\text{H}_6\text{O}_2$) grado reactivo (>99.0%) de Meyer, Irganox 1010 de la marca CIBA especialidades químicas México, S.A de C.V., hexadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$) para síntesis (98%) y 1-Octadeceno ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$) grado técnico (90%) ambos de la marca Sigma-Aldrich.

6.2. Metodología experimental

6.2.1. Modificación del GTR.

6.2.1.1. Tamizado y remoción de aditivos de vulcanización

Previo al tratamiento de devulcanización el GTR fue procesado en un sistema de tamizado ROTAP con malla 100 para obtener partículas con un tamaño de entre 100-150 micras aproximadamente. Posteriormente se sometieron muestras de 17g a un proceso de extracción soxhlet por 24h y empleando acetona como disolvente, esto para la extracción de aditivos residuales del proceso propio de la fabricación de las llantas. Para la extracción se montó un sistema con 7 aparatos soxhlet interconectados en serie a un baño refrigerante marca LAUDA Brinkmann tal como puede apreciarse en la Figura 13.

Una vez extraídas las muestras se secaron por 24h a 70°C , así como los residuos de 3 matraces para posteriormente determinar mediante gravimetría el porcentaje en peso de sustancias solubles en acetona que contenía el polvo originalmente. La acetona de los matraces restantes fue recuperada empleando un sistema de destilación simple.



Figura 13. Sistema de extracción soxhlet.

6.2.1.2. Devulcanización del GTR con microondas

El tratamiento de microondas consistió en colocar 2g del GTR lavado con acetona (GTR Original LCA) y la HDA (acorde a la Tabla 4) en un vial de reacción de 30ml, esta mezcla fue colocada en la estufa a 70°C por 2 horas para fundir la HDA y permitir que se mezclara de una forma más uniforme al GTR Original LCA. Posteriormente una vez alcanzada la temperatura ambiente se añadió, en los viales, 10ml de disolvente (etilenglicol u octadeceno) para finalmente ser colocados en un reactor de microondas (Monowave 300 marca Anton Paar) a una potencia de 200W y 15 minutos de exposición a temperaturas de 160°C, 180°C y 200°C.

Una vez terminada la reacción se procedió a eliminar remanentes de octadeceno aplicando cuatro ciclos de lavado con 10ml de acetona. Para finalmente secar las muestras por al menos 12h a 70°C. El proceso de devulcanización se ilustra en la Figura 14.

Tabla 4. Series de reacciones de devulcanización.

Serie 1 (Etilenglicol)			Serie 2 (1-Octadeceno)		
Potencia: 200W	t=15 min		Potencia: 200W	t=15 min	
Muestra	Temperatura (°C)	HAD (phr)	Muestra	Temperatura (°C)	HAD (phr)
B.EG1. 160°C	160	0	B.OD1. 160°C	160	0
M1 DEH 160/2	160	2	M10 DOH 160/2	160	2
M2 DEH 160/6	160	6	M11 DOH 160/6	160	6
M3 DEH 160/10	160	10	M12 DOH 160/10	160	10
B.EG2. 180°C	180	0	B.OD2. 180°C	180	0
M4 DEH 180/2	180	2	M13 DOH 180/2	180	2
M5 DEH 180/6	180	6	M14 DOH 180/6	180	6
M6 DEH 180/10	180	10	M15 DOH 180/10	180	10
B.EG3. 200°C	200	0	B.OD3. 200°C	200	0
M7 DEH 200/2	200	2	M16 DOH 200/2	200	2
M8 DEH 200/6	200	6	M17 DOH 200/6	200	6
M9 DEH 200/10	200	10	M18 DOH 200/10	200	10

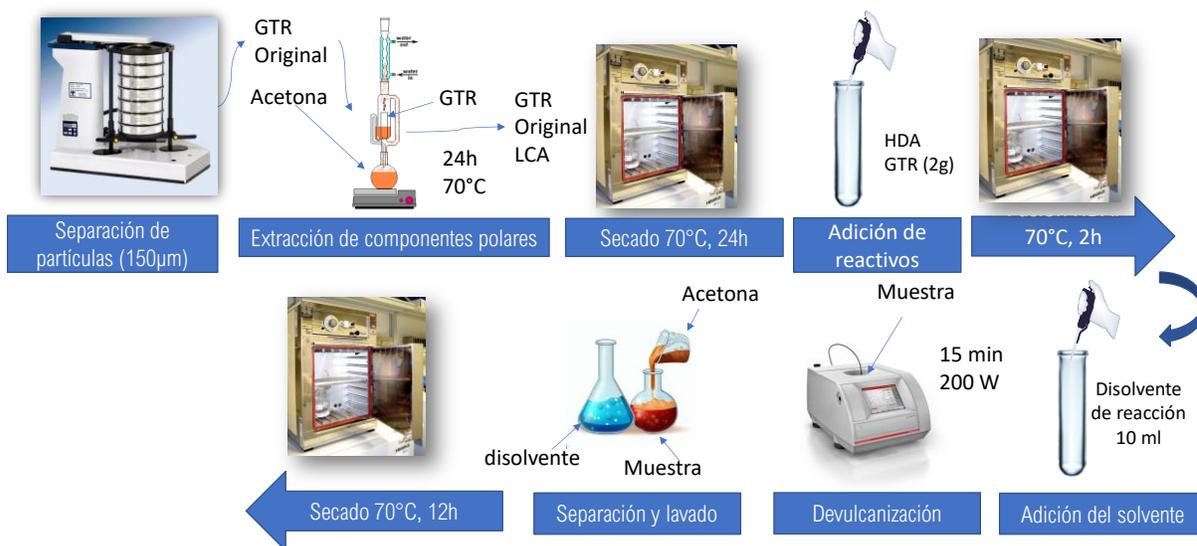


Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de devulcanización.

6.2.2. Escalamiento de la producción de GTR devulcanizado

El escalamiento fue realizado en el reactor Monowave 300 de Anton Paar. Para esta etapa se emplearon las condiciones de las reacciones B.OD2. 180°C y M14 DOH 180/6 descritas en el subtema anterior. El proceso consistió en realizar 42 reacciones de cada una de ellas empleando 3 gramos de GTR, 15 ml de 1-octadeceno y 6 PHR de HDA para el caso de la reacción M14 DOH 180/6, ambas se sometieron a un calentamiento de 180°C por 15 minutos empleando 200W de potencia. Una vez finalizada la devulcanización el contenido de los viales fue transferido a un vaso de precipitado de 1000 ml. Después, se procedió a la remoción del 1-octadeceno, esto requirió añadir 200 ml de acetona al contenido del vaso y colocarlo sobre una parrilla a 200°C con agitación constante (300-400 rpm) hasta que la muestra alcanzara una temperatura de 56°C. Una vez alcanzada esta temperatura el vaso se retira de la fuente de calor y se permite que el polvo se separe del disolvente por espacio de 3-5 minutos. Finalmente se decanta el disolvente. Este proceso de lavado se repitió ocho veces hasta que el sobrenadante fuera transparente. La acetona empleada se recuperó mediante destilación sencilla.

Previo al secado de la muestra, esta se dejó en la campana de extracción por una noche para permitir la evaporación del exceso de acetona absorbida. Finalmente, se colocó en una estufa a 70°C por 24h para eliminar la acetona restante.

6.2.3. Elaboración de compuestos poliméricos

Se prepararon cuatro sistemas de mezclas con PP copolímero y GTR. Los polvos empleados fueron: sin tratar (GTR ST), lavado con acetona (GTR LCA), tratado con microondas a 180°C (GTR MW 180 s/a) y polvo tratado con microondas a 180°C y hexadecilamina (GTR DOH 180/6). Cada sistema constó de 3 concentraciones en peso de polvo; 90/10, 70/30 y 50/50.

Las mezclas se realizaron en un mezclador Brabender Instrumenta (Figura 15) a 210°C, empleando 60 RPM, con un tiempo de residencia de 10 minutos en una cámara de mezclado de 75 cm³ con rotor tipo roller (Figura 16).



Figura 15. Mezclador marca Brabender Instrumenta con su cámara de mezclado.



Figura 16. Rotores tipo roller.

Una vez obtenidas las mezclas se procedió a la fabricación de placas cuadradas que posteriormente fueron caracterizadas. Para ello 45g de la mezcla fueron colocados entre dos moldes cuadrados con medidas 150mm x 150mm x 1 mm y sometidos a moldeo por compresión durante 10 minutos, usando una prensa PHI a 220°C y 25 ton de presión, una vez transcurrido este tiempo se colocaron en otra prensa por espacio de 10 min para su enfriamiento, esta también a 25 ton.



Figura 17. Prensa hidráulica PHI.



Figura 18. Molde cuadrado 15x15x0.1 cm

6.3. Técnicas de caracterización.

6.3.1. Análisis químico.

6.3.1.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

Las moléculas orgánicas interactúan con la radiación infrarroja convirtiéndola en energía de vibración, siendo la radiación del infrarrojo medio (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}) de especial interés para la identificación de sustancias y en la obtención de información estructural mediante la inspección de grupos funcionales [47]. La tecnología ATR-FTIR, dentro de la espectroscopía del infrarrojo medio (MIR), es la más ampliamente implementada ya que permite la recolección de espectros MIR de manera rápida y estable, así como una velocidad de muestreo mayor [48]. Esta técnica emplea un cristal ATR combinado con tecnología de espectroscopía FTIR [49]. El cristal ATR o elemento de reflexión interna (IRE) es un material con alto índice de refracción, el cual está en contacto con la superficie de la muestra y cuando un haz IR (generado por un interferómetro Michelson) incide sobre el cristal, este experimenta una reflexión interna total creando un campo evanescente que interactúa con la muestra lo que da lugar a una relativa reducción en la intensidad del haz que ingresa al detector (Figura 19) [50].

Los datos recolectados (interferograma) son posteriormente procesados con una computadora que ejecuta una transformación de Fourier para convertir el interferograma en un espectro IR [51]. Para estudiar las modificaciones químicas, resultado del proceso de devulcanización, tanto en las partículas de polvo como en las mezclas preparadas, se utilizó un espectrómetro Thermo-Scientific modelo Nicolet iS50 (Figura 20) con un dispositivo de reflectancia total atenuada (ATR) empleando 32 escaneos en el rango de 4000 a 400cm^{-1} .

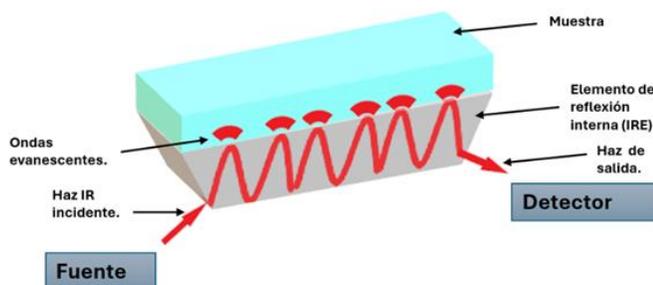


Figura 19. Diagrama óptico de rayos con múltiples reflexiones sobre un IRE en un espectrofotómetro ATR-FTIR [50].



Figura 20. Espectrómetro ATR-FTIR Thermo-Scientific modelo Nicolet iS50.

6.3.1.2. Determinación del contenido en gel

El porcentaje de contenido en gel y de fracción soluble de los polvos devulcanizados fueron determinados de acuerdo con la norma ASTM D2765-16 [52], el procedimiento consistió en colocar 0.5g de cada muestra en sobres hechos con manta de acero inoxidable de malla #300. Estos sobres fueron inmersos en 500 ml de tolueno en ebullición en presencia de 1g de Irganox 1010 por espacio de 24h. Después de la extracción, los sobres con las muestras fueron secadas por 24h a 70°C. Los porcentajes de contenido soluble (sol) e insolubles (gel) fueron calculados con la siguiente ecuación:

$$\text{Extracto (\%)} = \frac{\text{Masa del extracto}}{\text{Masa original del polímero}} * 100 = \frac{(W_3 - W_4)}{(W_2 - W_1)} * 100$$

Donde:

Extracto (%) = Porcentaje de contenido soluble.

W1= Masa del sobre (sellado por tres lados, uno abierto),

W2= Masa de la muestra y el sobre (Sellado por tres lados, uno abierto)

W3= Masa de la muestra y el sobre, sellado por los cuatro lados.

W4= Masa de la muestra y el sobre después de la extracción y secado.

$$\text{Contenido en gel} = 100 - \text{extracto (\%)}$$

6.3.1.3. Determinación del porcentaje de devulcanización del hule

La determinación del porcentaje de devulcanización en hules fue realizado tomando como referencia la norma ASTM D6814-02 [53], la cual plantea la determinación del porcentaje de devulcanización a partir de la medición de la densidad de entrecruzamiento (CLD) de los hules devulcanizados con respecto a una muestra de control. El procedimiento consistió en fabricar discos de $\Phi 12.7 \times 1$ mm con las muestras original (sin devulcanizar) y devulcanizadas en una prensa AUTO SERIES NE de la marca CARVER (Figura 21) empleando 140°C de temperatura, 20 ton de presión por 5 minutos y un enfriamiento de 7 minutos a 25 Ton.

Los discos de cada muestra fueron colocados en vasos de precipitado con 20ml de tolueno a temperatura ambiente por 72h, cada 24h el tolueno era reemplazado, empleando un total del 60ml por cada muestra durante toda la prueba. Pasadas 72h el exceso de disolvente en la superficie de las muestras fue retirado con papel absorbente y transferidas a sobres de aluminio de masa conocida para determinar la masa de la muestra hinchada. Posteriormente, fueron colocados en una estufa a 70°C durante 16h aproximadamente para evaporar el disolvente absorbido, finalmente se determinó el peso de la muestra seca.

Para la determinación de la densidad de entrecruzamiento se empleó la ecuación de Flory-Rehner:

$$V_e = \frac{-(\ln(1 - V_r) + V_r + \chi_1 V_r^2)}{\frac{V_1}{2} \left(V_r^{\frac{1}{3}} - V_r \right)}$$

Donde:

V_e = Número efectivo de cadenas en una red real por unidad de volumen (mol/m^3)

V_r = Fracción volumétrica de polímero en una red hinchada en equilibrio con disolvente puro, este valor es obtenido con la siguiente ecuación:

$$V_r = \frac{\text{Masa del hule seco}/\text{densidad del hule seco}}{\frac{\text{Masa de hule seco}}{\text{Densidad del hule seco}} + \frac{\text{Masa de solvente absorbida por la muestra}}{\text{Densidad del solvente}}}$$

χ_1 = Parámetro de interacción polímero disolvente (0.391)

V_1 = Volumen molecular del disolvente ($1.069 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$)

Densidad del tolueno: 0.867 g/cm^3

Densidad del hule seco: 1.20 g/cm^3 [54]



Figura 21. Prensas hidráulicas automáticas CARVER.

6.3.2. Análisis térmico

6.3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que permite medir la masa de un material, en este caso un polímero, en función de la temperatura o el tiempo mientras es sometida a un programa de temperatura y atmósfera controlados, esto gracias al componente principal que es la termobalanza. Los rangos típicos de operación oscilan desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C para aplicaciones poliméricas. Las pérdidas de masa se pueden clasificar en tres tipos; componentes volátiles (humedad, disolventes residuales o aditivos de bajo peso) que generalmente evaporan entre 100°C y 300°C , productos de reacción los cuales son creados entre 100°C y 250°C , finalmente productos volátiles de degradación que suelen formarse por arriba de los 200°C . Por su naturaleza, el análisis de TGA permite obtener información sobre la composición, grado de curado, estabilidad térmica [55].

Mediante análisis térmico TGA se obtuvo información acerca de la degradación termo oxidativa y de la estabilidad térmica de los componentes de las muestras de hule devulcanizados, así como de los compuestos poliméricos elaborados. Este análisis fue llevado a cabo en un analizador termogravimétrico de TA Instrument modelo Q500

(Figura 22) y las condiciones de las pruebas fueron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde 25°C hasta 600°C bajo atmósfera de N₂ y de 600 a 700° en atmósfera oxidativa.



Figura 22. TGA Q500 de TA instruments.

6.3.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es la técnica más popular en el área farmacéutica y polimérica. Esta técnica consiste en medir las diferencias en la tasa del flujo de calor de una muestra con respecto a una de referencia en función del tiempo. [56]. Para ello se emplea un sistema con dos circuitos, uno de “temperatura promedio” que mide y controla las temperaturas de los recipientes que contienen a la muestra y a la referencia, mientras que un segundo circuito de “diferencia de temperatura” se encarga de comparar las temperaturas entre los contenedores y controlar la potencia de los calentadores en cada uno de los contenedores, para que cuando la muestra pase a través de alguna transición térmica, la energía de los calentadores sea ajustada de tal manera que la temperatura en ambos recipientes permanezca constante. La diferencia de energía suministrada es graficada en función del tiempo, creando así un termograma de DSC [57].

En este proyecto las transiciones térmicas de algunas muestras de polvo de llanta fueron analizadas mediante este método con el fin de obtener datos sobre las temperaturas de transición vítrea y correlacionarlas con el grado de movilidad de las cadenas poliméricas. Este análisis fue realizado en un equipo DSC 2500 (Figura 23) de la marca TA instruments, empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min, un intervalo de estudio de -90°C a 150°C en una atmósfera de N₂ UAP (ultra alta pureza) con un flujo de 50 mL/min.



Figura 23. DSC 2500 de TA Instruments

6.3.3. Análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis termomecánico dinámico (DTMA) comúnmente conocido como análisis dinámico mecánico (DMA) es una técnica que permite obtener información precisa, sobre los valores de módulos y sus transiciones, aplicando pequeños esfuerzos sinusoidales en una muestra de geometría conocida para inducir cierta deformación que permite calcular los módulos a partir de la amplitud de esta. Los polímeros al ser materiales viscoelásticos cuentan con propiedades intermedias entre un material completamente elástico y uno completamente viscoso por lo que presenta un desfaseamiento entre la aplicación de un esfuerzo y la respuesta de deformación a este, cuando el esfuerzo es aplicado en un rango de temperaturas se obtiene un termograma que generalmente incluyen las curvas de: módulo complejo E^* , módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' y el factor de pérdida o $\tan \delta$ [58].

Se empleó el análisis de DMA para estudiar las temperaturas de transición vítrea de los hules en los materiales compuestos elaborados, empleando los datos del factor de pérdida $\tan \delta$. Para su evaluación se fabricaron probetas con dimensiones aproximadas de 19.2x13.3x3.1 mm. El instrumento utilizado fue un DMA Q800 (Figura 24) de la marca TA Instruments en un rango de temperatura de -90°C a 150°C a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, una amplitud de 20 y una frecuencia de 1 Hz. Para alcanzar la temperatura de -90°C se usó nitrógeno de baja presión.



Figura 24. DMA Q800 marca TA Instruments.

6.3.4. Análisis morfológico

6.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva

La microscopía electrónica de barrido (SEM) emplea un haz de electrones altamente energético el cual impacta la superficie de una muestra en un patrón de escaneo. La interacción entre la muestra y el haz provoca que este tenga eventos elásticos e inelásticos. Estos dan lugar a la formación de electrones secundarios, producto de interacciones inelásticas, que debido a su abundancia se emplean para la generación de la señal de imagen, este tipo de electrones se generan cuando electrones primarios impactan los electrones de los átomos de la muestra y estos son “arrancados” de sus

capas electrónicas generando vacancias en los orbitales, si un electrón de otro orbital ocupa alguna de estas vacancias en el proceso este pierde energía en forma de radiación electromagnética, específicamente rayos X. Estas transiciones electrónicas son características de cada elemento químico, por lo cual pueden ser empleadas para ejecutar análisis químico cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra [59].

Para el estudio morfológico de muestras de polvo de llanta y de los materiales compuestos, se empleó un microscopio electrónico de barrido modelo SM-510 de la marca TOP-CON (Figura 25) empleando un voltaje de aceleración de 15Kv, una distancia de trabajo de 18mm, detector de electrones secundarios, los aumentos usados fueron 200x, 500x y 1000x. Las muestras fueron colocadas en cintas de carbono y les fue aplicado un recubrimiento de 60s de oro-paladio mediante una evaporadora Denton Vaccum DESK II (Figura 26).

Para el caso de las muestras de los materiales compuestos les fue aplicada fractura criogénica en nitrógeno líquido, previo a su preparación.

El análisis elemental fue empleado para identificar azufre en las cenizas de los extraíbles en acetona, así como en aquellas provenientes de la fracción soluble de una muestra. También se empleó para identificar el polvo de llanta en la matriz polimérica de las mezclas.



Figura 25. Microscopio Electrónico de Barrido SM-510. Marca TOP-CON.



Figura 26. Evaporadora Denton Vaccum DESK II.

6.3.4.2. Microscopía óptica digital

La microscopía óptica se emplea para la visualización de objetos inaccesibles para la visión humana, esto a través de la generación de imágenes. En este tipo de microscopía, se emplea luz (Visible, UV o IR) proveniente de alguna fuente como lámparas de halógeno, láseres o LEDs. Esta luz es enfocada y densificada al pasar a través de un sistema de lentes condensadoras, esta es redirigida hacia una muestra fija sobre una platina. Y mediante un sistema de lentes objetivos contenidas en un revólver se recoge la luz para formar una imagen real y mediante lentes oculares se genera la imagen ampliada del objeto.

Para complementar el estudio morfológico de los polvos y las mezclas poliméricas, se empleó un microscopio óptico digital modelo: DHX-5000 (Figura 27) de la marca Keyence, empleando luz reflejada, campo claro y aumentos de 20x, 50x, 100x y 200x.



Figura 27. Microscopio óptico digital DHX-5000 marca Keyence.

6.3.5. Análisis físico-mecánico

6.3.5.1. Prueba de tensión-elongación

Las pruebas de tensión-elongación resultan de gran importancia para el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales y en este caso particular, de los polímeros.

La prueba consiste en sujetar mediante mordazas o pinzas la probeta de un material en un extremo a un marco de carga mientras que el otro extremo es sometido a un desplazamiento controlado. Y mediante un transductor se registra la carga aplicada en función del desplazamiento. Por otro lado, las máquinas modernas permiten usar la carga como variable de control en lugar del desplazamiento [60].

Para la evaluación de los módulos de tensión y el esfuerzo en la ruptura de las mezclas poliméricas se empleó una máquina de pruebas universal modelo SFM-100KN-E de la marca United (Figura 28). La prueba fue llevada a cabo tomando como referencia la norma ASTM-638, lo cual requirió del acondicionamiento de la muestra así con la determinación del tamaño promedio de las probetas empleando un medidor digital manual (Figura 29).



Figura 28. Máquina universal SFM-100KN-E de la marca United.

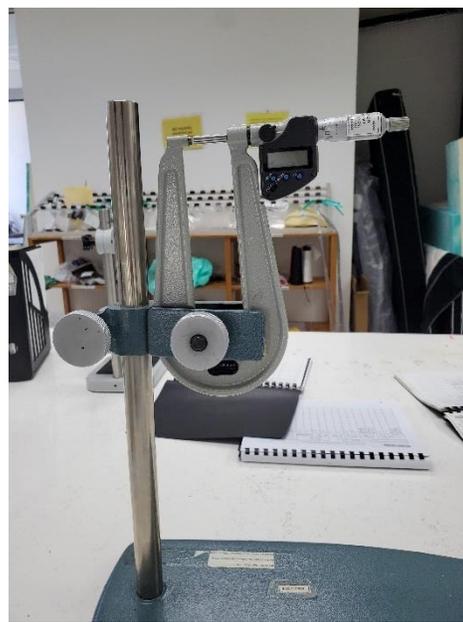


Figura 29. Medidor manual Mitutoyo.

6.3.6. Análisis reológico

6.3.6.1. Índice de fluidez (MFI)

La tasa de flujo en estado fundido (MFR) o índice de fluidez (MFI) es una medida de la viscosidad de los materiales plásticos cuando son expuestos a temperaturas por encima de su punto de fusión. Este parámetro resulta de utilidad para determinar las condiciones de proceso con respecto a la temperatura. El principio de este parámetro consiste en determinar cuánto material fundido fluye en un plastómetro de extrusión de características bien definidas. La norma ASTM D1238 define al MFI con la masa extruida de un polímero en 10 min. a través de un capilar de geometría específica a una temperatura definida, mientras se aplica una carga. Se ha relacionado al MFI con otros parámetros útiles, tales como: temperaturas de reacción, peso molecular, efecto de hinchamiento, elasticidad, estabilidad durante el procesado y reprocesado, entre otras. [61] Sin embargo, a pesar de su relación con estas propiedades, la norma ASTM D1238 recalca que estos datos obtenidos mediante esta prueba son un indicador de la uniformidad de la tasa de flujo del polímero tal cual es fabricado, por lo que no debe considerarse una propiedad fundamental, sino un parámetro empírico fuertemente influenciado por las propiedades fisicoquímicas del material [62].

Para la determinación del MFI de las mezclas se empleó la norma ASTM D1238 como referencia, la prueba fue realizada en un medidor de índice de fluidez modelo LMI 4000 (Figura 30) de la marca Dynisco a 230°C, utilizando una carga de 2.160 kg y aproximadamente 6g de material.



Figura 30. Medidor de índice de fluidez modelo LMI 4000, marca: Dynisco

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1. Caracterización de los GTR modificados para la determinación de las mejores condiciones de devulcanización

Se llevó a cabo la devulcanización del polvo de llanta con la metodología descrita anteriormente y las condiciones establecidas en la Tabla 4. Una vez obtenidas las diferentes muestras estas fueron analizadas sistemáticamente de tal forma que no todas las caracterizaciones fueran requeridas para todas las muestras, siendo la determinación de contenido en gel en el primer paso para la selección de muestras. A continuación, se presentan y discuten los resultados de las técnicas empleadas en la caracterización de las muestras (original y devulcanizadas).

7.1.1. Determinación de contenido en gel

Con el objetivo de encontrar cuál medio de reacción favorecía las reacciones de devulcanización, se determinó el contenido de gel (ASTM D2765–16) de todas las muestras como medida de referencia, ya que la disminución de este parámetro es un indicador de la pérdida de la estructura entrecruzada. Una disminución del contenido en gel se ve acompañada por un aumento de la fracción soluble y como se mencionó anteriormente algunos autores señalan que esta es la responsable de asegurar la interacción del polvo de llanta con una matriz polimérica continua [12], [20]. En la Tabla 5 se sintetizan los resultados de esta prueba y se puede observar que los contenidos de fracción soluble muestran valores significativamente mayores para toda la serie de reacciones realizadas en un medio apolar (1-octadeceno), presentando los porcentajes más altos en aquellas reacciones llevadas a cabo en las temperaturas de 180°C y 200°C, dentro de estas la muestra M14 DOH 180/6 fue la que obtuvo el máximo contenido de fracción soluble con un valor de 50.44%. Por lo tanto, esta muestra y aquellas que fueron devulcanizadas en un medio apolar a las temperaturas en la que se encontraron los porcentajes más altos de fracción soluble fueron utilizadas para enfocar posteriores caracterizaciones.

Tabla 5. Resultados de la prueba de contenido en gel.

Muestra	Serie 1 (etilenglicol)		Muestra	Serie 2 (1-Octadeceno)	
	%soluble	%Gel		%soluble	%Gel
GTR Original	4.15	95.85	GTR Original	4.15	95.85
B.EG1. 160°C	3.62	96.38	B.OD1. 160°C	32.34	67.66
M1 DEH 160/2	5.15	94.85	M10 DOH 160/2	33.34	66.66
M2 DEH 160/6	5.97	94.03	M11 DOH 160/6	33.21	66.79
M3 DEH 160/10	12.20	87.80	M12 DOH 160/10	33.69	66.31
B.EG2. 180°C	32.75	67.25	B.OD2. 180°C	34.46	65.54
M4 DEH 180/2	4.21	95.79	M13 DOH 180/2	42.31	57.69
M5 DEH 180/6	17.19	82.81	M14 DOH 180/6	50.44	49.56
M6 DEH 180/10	11.26	88.74	M15 DOH 180/10	40.44	59.56
B.EG3. 200°C	31.39	68.61	B.OD3. 200°C	30.67	69.33
M7 DEH 200/2	10.07	89.93	M16 DOH 200/2	42.36	57.64
M8 DEH 200/6	12.66	87.34	M17 DOH 200/6	41.82	58.18
M9 DEH 200/10	11.09	88.91	M18 DOH 200/10	44.39	55.61

Sin embargo, durante la caracterización térmica de la serie 1-Octadeceno se encontraron restos de este disolvente en las muestras, por ello los resultados de contenido en gel de las muestras fueron ajustados estequiométricamente de tal manera que se eliminara la contribución del octadeceno a los valores de la prueba. Los valores ajustados se muestran en la Tabla 6, por otro lado, se puede observar en la Figura 31 que los contenidos de fracción soluble continúan siendo ligeramente mayores en aquellas reacciones llevadas a cabo en las temperaturas de 180°C y 200°C, comparadas respecto al polvo original, el cual se determinó que contenía 4.15% de fracción soluble. De las muestras evaluadas y corregidas mostradas en la Tabla 6, la muestra que sobresale en sus resultados es la M14 DOH 180/6, en donde se observó un contenido de fracción soluble con un valor de 18.74%.

Los cambios observados en los contenidos de fracción soluble de las muestras podrían deberse a los efectos de los tratamientos de devulcanización, en los cuales el 1-octadeceno al ser un disolvente apolar no interacciona con las microondas, provocando que el calentamiento de la reacción se origine directamente en el GTR debido al fenómeno de polarización de Maxwell-Wagner [29], lo cual se traduce en un

calentamiento ligeramente más lento, pero sin los picos de temperatura que puede llegar a presentar un disolvente polar.

La presencia de 1-Octadeceno en las muestras llevó a que estas fueran lavadas nuevamente con acetona con el fin de eliminar las interferencias que este pudiera ocasionar en caracterizaciones posteriores. Las muestras que fueron nuevamente lavadas fueron renombradas con la terminación LCA (Lavada con acetona).

Tabla 6. Valores corregidos de la determinación de contenido en gel.

Serie 2 (1-Octadeceno)		
Muestra	%soluble	%Gel
GTR Original	4.15	95.85
B.OD1. 160°C	8.88	91.12
M10 DOH 160/2	1.96	98.04
M11 DOH 160/6	6.60	93.40
M12 DOH 160/10	6.88	93.12
B.OD2. 180°C	7.52	92.48
M13 DOH 180/2	13.70	86.30
M14 DOH 180/6	18.74	81.26
M15 DOH 180/10	8.76	91.24
B.OD3. 200°C	8.73	91.27
M16 DOH 200/2	11.72	88.28
M17 DOH 200/6	5.49	94.51
M18 DOH 200/10	17.46	82.54

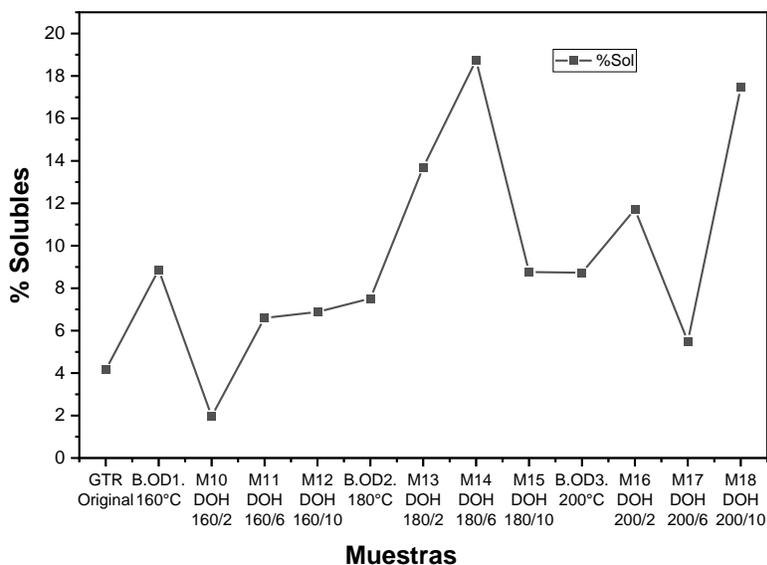


Figura 31. Gráfico de contenido de solubles en muestras de la serie 2 (1-Octadeceno).

7.1.2. Análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

Para evaluar los cambios químicos que ocurrieron en el polvo después de su tratamiento de devulcanización se empleó la técnica de espectroscopía FTIR-ATR en las muestras de la serie 2 (1-Octadeceno) tratadas a 180° y 200°.

En la Figura 32 se muestra una comparación del polvo original y original LCA contra las muestras tratadas con a 180°C y 200°C en un medio apolar (1-Octadeceno), con y sin amina (HDA). En esta comparativa son pocos los cambios que resultan significativos, como se puede observar en la región del infrarrojo del 3000 al 2700 cm^{-1} en la Figura 33 donde se aprecia que las bandas asociadas a los movimientos de tensión simétricos y asimétricos de metilos y metilenos de las cadenas principales de los polímeros [47], [63], [64] no presentan diferencias notables entre las muestras. Sin embargo, del análisis de las muestras lavadas con acetona presentaron algunos cambios relevantes, como los presentados en la banda 1537 cm^{-1} , en la Figura 34, esta señal se encontraba en la muestra original y posterior a la remoción de componentes solubles en acetona se encontró que esta disminuía drásticamente. Algunos autores señalan que esta banda está asociada con la tensión de dobles enlaces $(-\text{CH}=\text{CH})_n$ conjugados asistidos por un metilo y estos pueden ser formados mediante reacciones de reversión [65], [66], [67] las cuales ocurren durante los procesos de escisión de la red entrecruzada por efecto de la temperatura. Si bien el efecto anterior pudiera estar ocurriendo no es posible determinarlo claramente por este método. Por otro lado, la desaparición de esa señal después de extraer el polvo original podría deberse a la eliminación del estearato de zinc el cual es un componente antiadherente empleado en la manufactura de diferentes tipos de materiales plásticos incluidos aquellos producidos en procesos de vulcanización como las llantas [68], [69].

En la Figura 35 puede apreciar de manera cualitativa la banda 553 cm^{-1} , asociada a enlaces C-S [47],[63], esta banda presenta un valor mayor para la muestra GTR Original LCA incluso que la muestra GTR Original, esto se pudo constatar mediante análisis de azufre total por el método de combustión y detección IR, el cual determinó un contenido de 2.39% de azufre total para la muestra original y 2.71% para la muestra original LCA, este aumento en el contenido de enlaces C-S puede atribuirse a la remoción de aceites

y plastificantes con acetona, lo cual generó una pérdida de masa en la muestra de tal manera que el azufre aumentara su concentración con respecto a la masa final de la muestra. También se observó que la banda a 553 cm^{-1} disminuyó de manera general en las muestras tratadas, esto con respecto a la muestra GTR original LCA. La disminución de esta señal fue acompañada de un ensanchamiento en la banda de 1061 cm^{-1} , asociada con la formación de sulfóxidos [47], [63], lo cual podría ser debido a la reorganización de los radicales libres de azufre, formados durante la devulcanización, en la presencia de oxígeno [10].

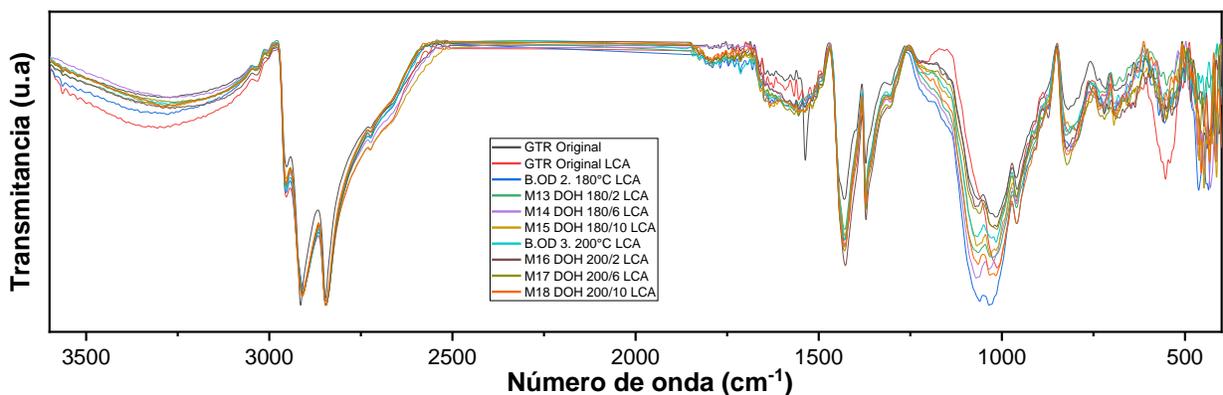


Figura 32. Espectros sobrepuestos de las series 180°C y 200°C comparadas con los polvos: original y original LCA.

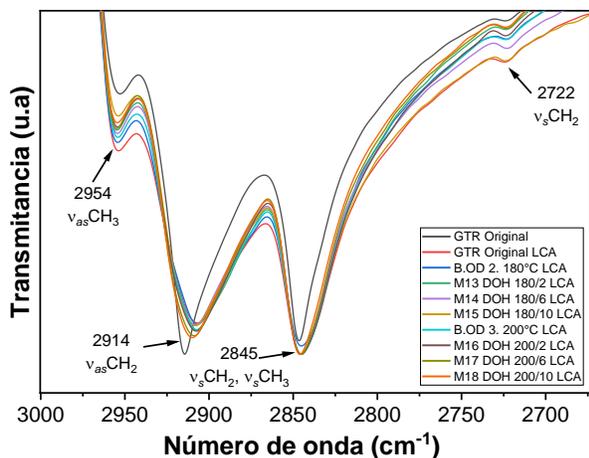


Figura 33. Acercamiento de la Figura 32 en el intervalo $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$.

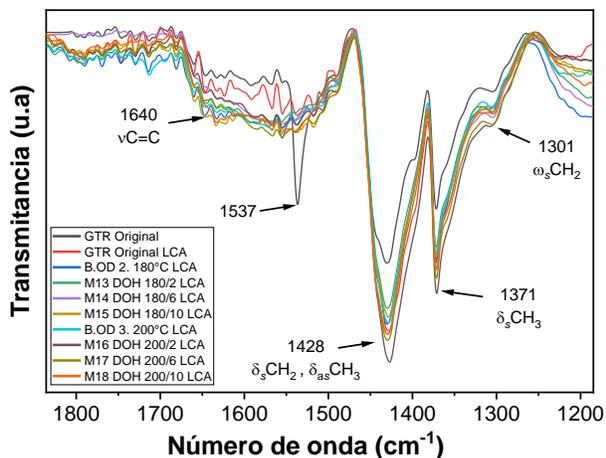


Figura 34. Acercamiento de la Figura 32 en el intervalo $1800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$.

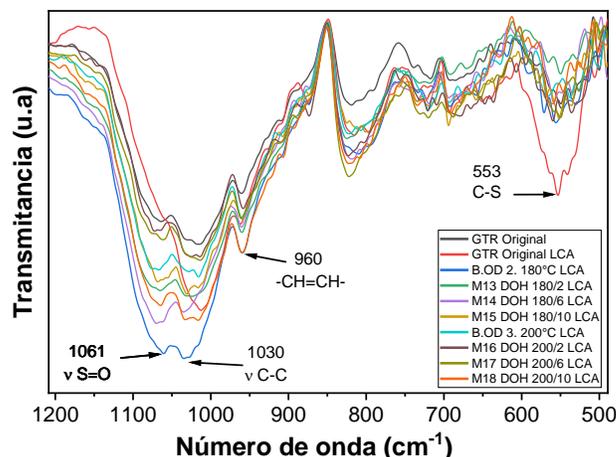


Figura 35. Acercamiento de la Figura 32 en el intervalo 1200 – 500 cm^{-1}

Si bien de los espectros IR de las muestras LCA mostraron algunos cambios químicos importantes producto del tratamiento de devulcanización con microondas, estos no permitieron establecer algún tipo de correlación entre las modificaciones y las variables de temperatura o concentración de amina. Por ello, se realizó también análisis de espectroscopía FTIR-ATR en las fracciones gel de las muestras ya que esto podría conducir a un mejor entendimiento de los cambios químicos ocurridos en la red tridimensional de las muestras.

En la Figura 36 se muestra una comparación del gel del polvo GTR original respecto a los geles obtenidos en las muestras tratadas a 180°C y 200°C en un medio apolar (1-Octadeceno), con y sin amina. En este nuevo comparativo, se aprecia con más detalle el efecto del tratamiento de devulcanización sobre el GTR tal como se puede observar en la Figura 37 donde se observa una clara disminución de los picos 2906 y 2845 cm^{-1} a medida que aumenta la temperatura y la concentración de amina. Estas señales como se mencionó anteriormente están relacionadas con los movimientos de tensión simétricos y asimétricos de metilos y metilenos de las cadenas principales de los polímeros, por lo que una reducción en la intensidad indica que los componentes elastoméricos presentan una degradación en la cadena principal con el aumento de la temperatura y principalmente con el aumento de la concentración de hexadecilamina. Las muestras tratadas únicamente con temperatura, es decir las muestras; B.OD 2. 180°C y B.OD 3 200°C son las que presentan una intensidad semejante a la del gel de

la muestra original, lo cual es indicativo de que estas no evidenciaron degradaciones apreciables.

Por otro lado, en la Figura 38 se aprecia una disminución en las señales de 1428 y 1371 cm^{-1} , de las cuales, la primera es atribuida al estiramiento tipo tijera del C-H de metilenos terminales en materiales vinílicos ($\delta_s\text{CH}_2$), principalmente, con un ligero traslape de la banda de flexión asimétrica de metilos ($\delta_{as}\text{CH}_3$), mientras que la segunda es asignada a la flexión simétrica de metilos ($\delta_s\text{CH}_3$) [47]. Algunos trabajos explican que esta disminución indica que el tratamiento induce la ruptura de enlaces C-H en los grupos =CH de las cadenas principales y en los grupos CH_3 de las arborescencias [70]. Y dado que la energía requerida para la ruptura este tipo de enlaces es de 418 KJ/mol para el grupo =CH y 335 KJ/mol para el grupo CH_3 [70], mientras que para romper enlaces C-C es de 348 KJ/mol, la disminución de estas bandas en algunas muestras indicaría que para algunas condiciones de tratamiento la selectividad no es buena. No obstante, es de destacar que la muestra B.OD 2 180°C presentó un cambio mínimo en estas señales, mientras que aquellas con temperaturas altas (200°C) o concentraciones altas de HDA (>6 phr) presentaron la mayor disminución en la intensidad. Estos resultados son congruentes con lo analizado en la Figura 37 donde se muestra la degradación en la cadena polimérica principal.

Finalmente, en la Figura 39 se aprecia que en la banda presente a 1030 cm^{-1} , atribuida a movimientos de tensión C-C (ν C-C) del negro de humo o CB [70], de manera general la intensidad permanece relativamente constante en todas las muestras, esto fue confirmado mediante TGA donde se observó que la cantidad de CB permanece constante para todos los geles. También se observa el ensanchamiento y formación de enlaces S=O, sin embargo, no fue posible establecer una correlación clara entre las muestras.

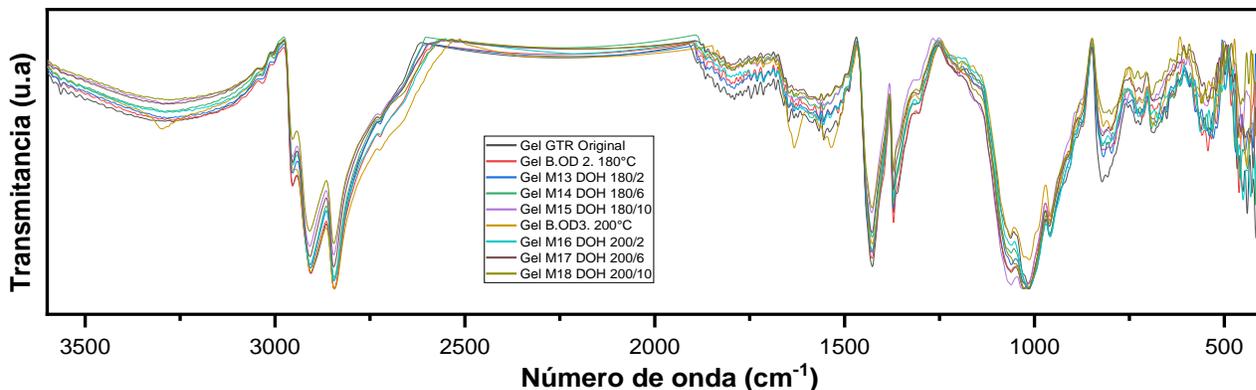


Figura 36. Espectros sobrepuestos de los gels de las series 180°C y 200°C comparadas con el gel de la muestra original.

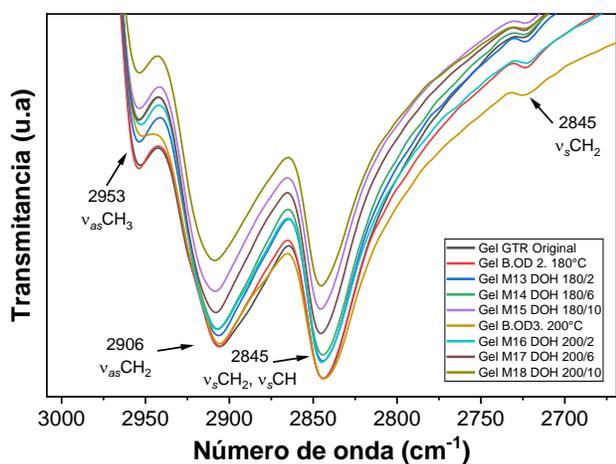


Figura 37. Acercamiento de la Figura 36 en el intervalo 3000-2700 cm^{-1} .

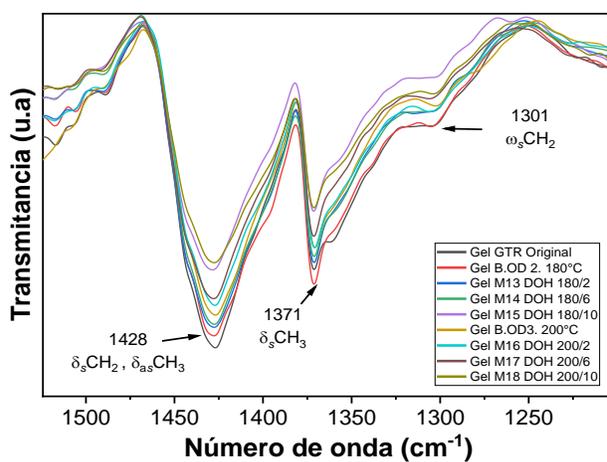


Figura 38. Acercamiento de la Figura 36, en el intervalo 1500-1200 cm^{-1} .

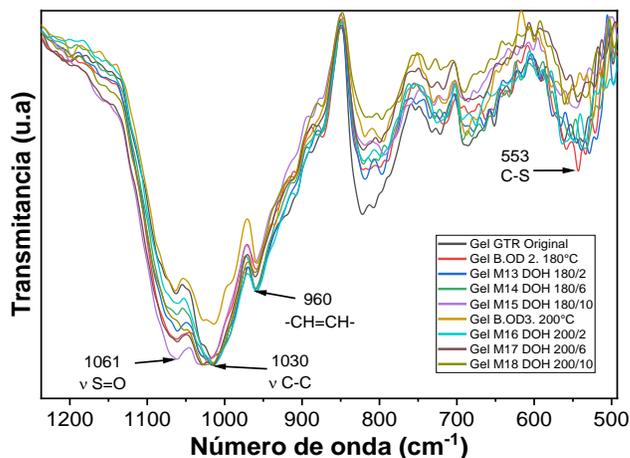


Figura 39. Acercamiento de la Figura 36, en el intervalo 1200-500 cm^{-1} .

7.1.3. Determinación del porcentaje de devulcanización del hule

Cuando un hule es sometido a un proceso de reciclaje o en este caso un tratamiento de regeneración, la sociedad americana de pruebas y materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) recomienda cuantificar la extensión de la devulcanización en las muestras de hule que han sido sometidas a dichos procesos. Esta técnica como se mencionó anteriormente consiste en determinar el número efectivo de cadenas en una red polimérica por unidad de volumen, es decir, la densidad de entrecruzamiento (CLD, por sus siglas en inglés) de una muestra y compararla con un material de referencia [53], en este caso la muestra sin tratar. En la Figura 40 se muestra un gráfico de barras con los valores obtenidos de CLD y porcentaje de devulcanización para cada una de las muestras de la serie 2. Se puede observar que en todas las muestras tratadas se presenta una reducción en el grado de entrecruzamiento, lo cual es indicativo de la escisión de la red de cadenas entrecruzadas [31], lo que a su vez sugiere un proceso de devulcanización.

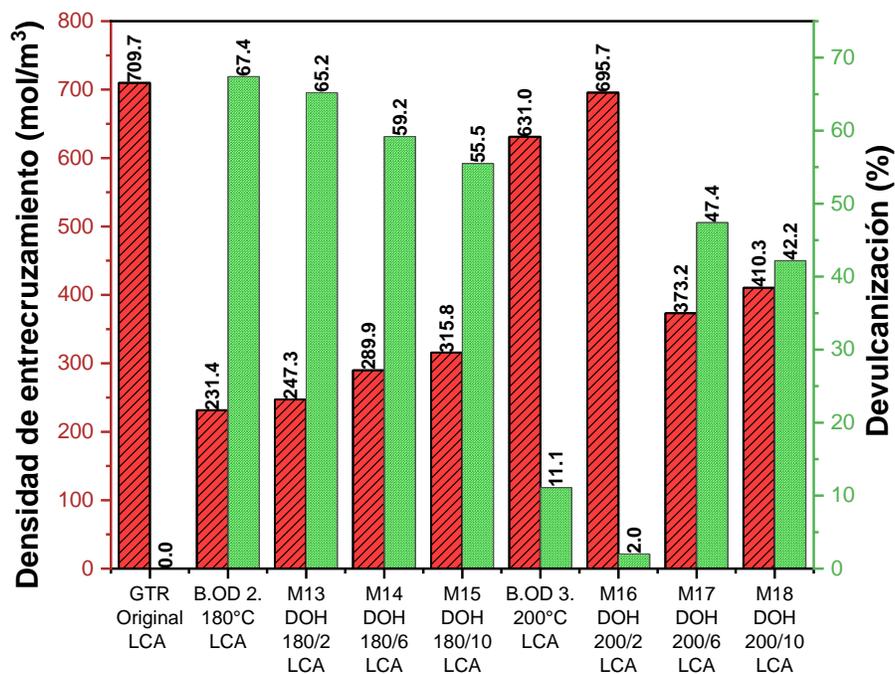


Figura 40. Valores de densidad de entrecruzamiento y porcentaje de devulcanización para las muestras de la serie 2 (1-Octadeceno).

En la serie de muestras tratadas a 180°C se puede observar una mayor reducción de CLD en comparación con la muestra original, y a medida que aumenta la concentración de HDA, esta reducción disminuye lo cual indica un efecto inverso sobre la devulcanización con HDA bajo estas condiciones de reacción. La muestra B.OD2 180°C LCA fue la que presentó una mayor reducción en su densidad de entrecruzamiento con un valor 231.4 mol/m³ lo que equivale a una reducción del 67.4% con respecto de los 709.7 mol/m³ de la muestra original.

Por otro lado, en las muestras tratadas a 200°C (B.OD3 200°C LCA, M16 DOH 200/2, M17 DOH 200/6 y M18 DOH 200/10), se observa un aumento de la CLD con respecto a los resultados de la serie de 180°C, los valores son sustancialmente mayores para las primeras dos muestras (B.OD3 200°C LCA y M16 DOH 200/2), lo cual sugiere que la formación de enlaces de entrecruzamiento se da a una velocidad similar a la del rompimiento de los enlaces originales. Efectos similares han sido descritos por otros autores, en sistemas donde se emplearon agentes devulcanizantes como DPDS (Disulfuro de difenilo) y TMTD (Disulfuro de tetrametil tiuram) [33], en estos sistemas la densidad de entrecruzamiento final fue superior al de la muestra original para lo cual sugirieron que se debía a una serie de reacciones en la cadena principal que pueden favorecer el crecimiento de las cadenas, estas series de reacciones se ilustran en la Figura 41.

Por otro lado, el incremento en la reticulación de las muestras tratadas a altas temperaturas también podría ser debido a un efecto de “revulcanización”, resultado del proceso de termocompresión de las muestras para obtener los discos con los cuales fue llevado a cabo este experimento. Este comportamiento ha sido observado en otros trabajos de investigación, por ejemplo, Colom. & colaboradores obtuvieron discos a 220°C y todas las muestras obtuvieron densidades iguales o superiores a las de las referencias [70]. De igual manera, De Sousa, F. & et.al,[10] al emplear 170°C observaron este efecto en una de sus muestras. En este trabajo de investigación, la temperatura empleada fue de 140°C, y a pesar de que fue relativamente baja no se puede descartar que dichos fenómenos estén ocurriendo y sean la causa principal del incremento de la densidad de entrecruzamiento en las muestras devulcanizadas a 200°C. Ya que en la

vulcanización puede llevarse a cabo en temperaturas que oscilan usualmente entre los 140°C y 160°C [71].

Como se mencionó anteriormente, los resultados obtenidos en esta prueba sugieren un proceso de devulcanización lo cual es congruente con los cambios químicos observados en el análisis de FTIR en la Figura 35 donde de manera general se observa una reducción en la señal 553 cm⁻¹ de los enlaces C-S y un aumento de la banda 1060 cm⁻¹ de los enlaces S=O, lo cual indica una reestructuración química producto de los tratamientos de devulcanización aplicados.

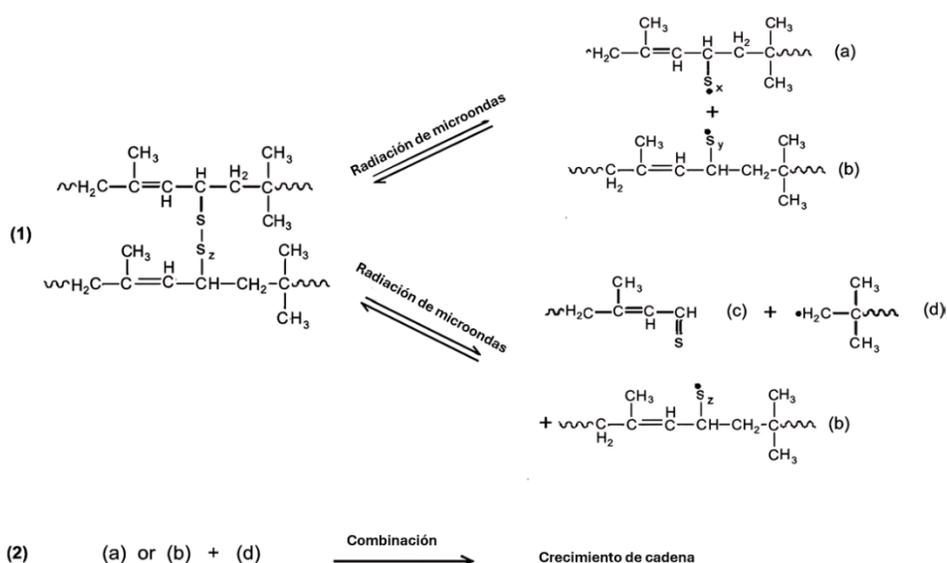


Figura 41. Mecanismo para el crecimiento de cadenas y entrecruzamiento con azufre para hules de butilo. Esquema tomado del artículo: *Butyl rubber reclamation by combined microwave radiation and chemical reagents* [33]

7.1.4. Análisis térmico

7.1.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 42 y Figura 43 se representan los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras GTR Original LCA y aquellas tratadas a 180 y 200°C de la serie 2 (1-Octadeceno) y en la Tabla 7 se condensan los datos de temperaturas pico y pérdidas de masa de estas. La Figura 44 y Figura 45 representan los termogramas derivativos de las muestras y se emplearon para determinar los intervalos de temperatura de descomposición, así como las temperaturas pico registradas en la Tabla 7.

En la Figura 42 y Figura 43 se pueden apreciar 4 eventos térmicos lo cual permite dividir los termogramas en 5 zonas, la primera comprendida en el intervalo de 100 a 300°C corresponde a la volatilización de aceites, aditivos y compuestos de bajo peso molecular empleados en la fabricación hules, las siguientes dos zonas corresponden a la descomposición de los componentes elastoméricos; la zona II (300-400°C) corresponde a la descomposición del hule natural (NR), en la zona III (400-550°C) esta pérdida de masa está atribuida a la fracción del hule de estireno-butadieno (SBR) posteriormente en la zona IV (550-625°C) ocurre la descomposición del negro de humo y residuos carbonosos cuando la atmósfera de la prueba es cambiada de inerte (N₂) a oxidativa (aire) y finalmente la zona V (>625°) se ubican los residuos inorgánicos no volátiles [65], [72], [73].

Los análisis de TGA, con relación a las temperaturas pico de descomposición de los hules, las muestras LCA tratadas no muestran cambios significativos entre sí ni con respecto a la muestra GTR Original. Sin embargo, cuando son comparadas con la muestra GTR original LCA se observa un desplazamiento generalizado de las temperaturas pico tanto de la fracción de hule natural como de SBR hacia valores más altos. Algunos autores señalan que las cargas como el negro de humo pueden actuar como barreras físicas que mediante adsorción dificultan la salida de los materiales que se volatilizan durante la pirólisis lo que da lugar a mayores temperaturas pico de descomposición [65]. Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, el GTR devulcanizado presenta la capacidad de revulcanizar con el efecto de la temperatura [10]

[70], por lo que existe la posibilidad de que este fenómeno esté ocurriendo durante el análisis de TGA lo que generaría una mayor estabilidad térmica en las muestras.

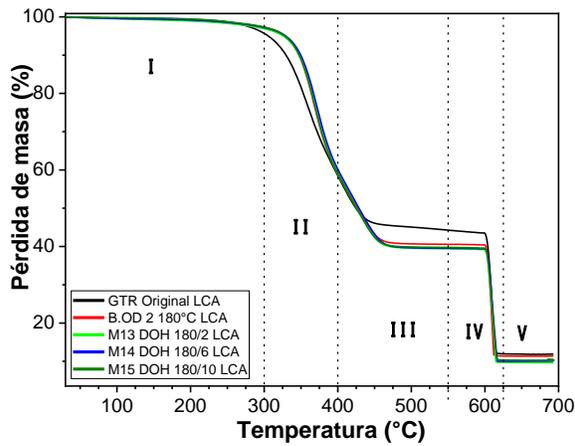


Figura 42. Termogramas TGA de muestras tratadas a 180°C, serie 2 (1-Octadeceno)

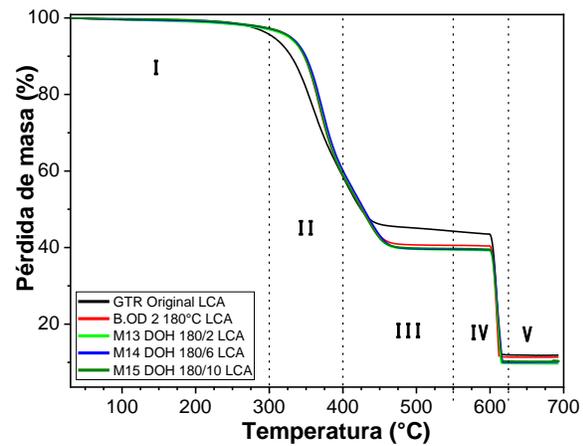


Figura 43. Termogramas TGA de muestras tratadas a 200°C, serie 2 (1-Octadeceno)

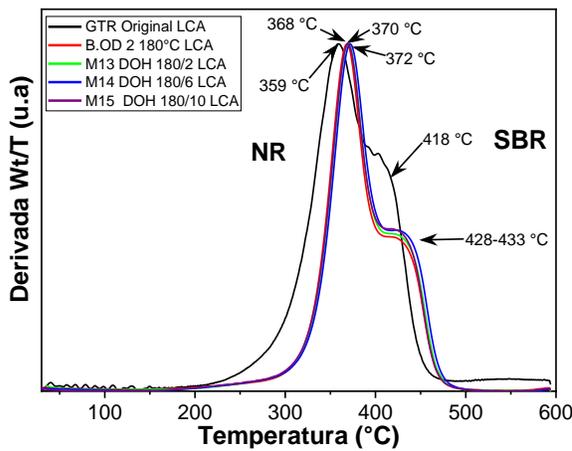


Figura 44. Termograma derivativo de muestras tratadas a 180°C, serie 2 (1-Octadeceno)

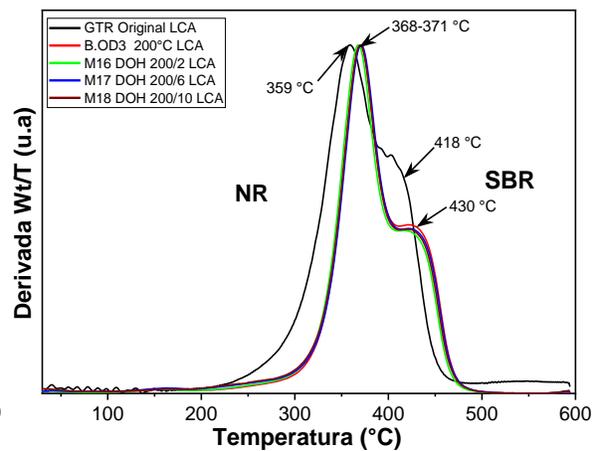


Figura 45. Termograma derivativo de muestras tratadas a 200°C, serie 2 (1-Octadeceno)

Tabla 7. Temperaturas pico y pérdidas de masa de la serie 2 (180°C y 200°C)

Serie 2. LCA(180°C y 200°C)									
Muestra	Temperaturas pico T _{MAX} [°C]				Pérdida de masa Δm [%]				
	Volátiles	Hule natural	Hule sintético	Negro de humo	Volátiles	Hule natural	Hule sintético	Negro de humo	Residuo inorgánico
GTR Original	217	369	426	607	5.48	43.27	13.55	26.8	10.9
GTR Original LCA	-	359	418	609	-	37.91	17.82	32.4	11.86
B. OD2. 180°C LCA	-	368	428	608	-	43.39	16.09	29.17	11.34
M13 DOH 180/2 LCA	-	370	430	610	-	43.83	16.9	29.58	9.693
M14 DOH 180/6 LCA	-	372	433	612	-	44.34	16.17	29.48	10
M15 DOH 180/10 LCA	-	369	429	610	-	47.55	12.83	29.33	10.3
B. OD3. 200°C LCA	-	370	430	609	-	41.96	16.98	29.88	11.18
M16 DOH 200/2 LCA	-	368	428	610	-	42.85	16.66	29.95	10.54
M17 DOH 200/6 LCA	-	371	431	610	-	44.38	15.94	29.45	10.23
M18 DOH 200/10 LCA	-	370	430	608	-	43.55	16.9	29.72	9.834

Con base en los resultados de la prueba de densidad, se decidió evaluar la estabilidad térmica de los geles de las muestras tratadas a 180°C. En la Figura 46 y Figura 47 se representan los termogramas de pérdida de masas y derivativo, respectivamente. Los valores de estos análisis se encuentran condensados en la Tabla 8 en la que se observa que los geles de las muestras tratadas presentan una disminución en el Δm(%) del hule natural (NR) con respecto al gel original mientras que la fracción de hule sintético de SBR permanece relativamente constante. Estas tendencias se hacen más evidentes en las muestras Gel M13 DOH 180/2 a la Gel M15 DOH 180/10, ya que a medida que aumenta la concentración de HDA el Δm(%) NR disminuye y de igual manera lo hacen las temperaturas pico de las fracciones de hule, esta disminución en la temperatura es atribuible a la degradación de las cadenas principales de los polímeros, lo cual es congruente con los resultados observados en el análisis de espectroscopía infrarroja. Por otro lado, la disminución en el Δm(%) del NR algunos autores atribuyen que se debe a una mayor degradación por las microondas debido a su estructura química y la afinidad que presenta el negro de humo por esta fase [74].

Por otro lado, el gel de la muestra B.OD 2 180°C presentó: temperaturas pico ligeramente mayores que la muestra original, una disminución del Δm(%) del NR y un Δm(%) de SBR prácticamente constante y al ser una muestra con ausencia de HDA, podría sugerir que la fracción de NR es afectada en mayor medida por la acción de las microondas.

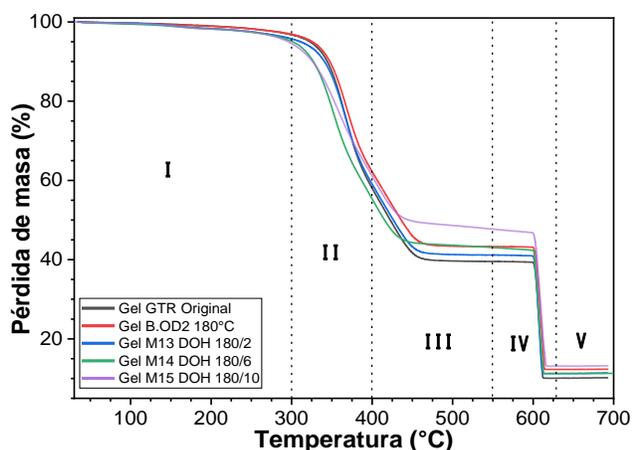


Figura 46. Termogramas TGA de los geles de muestras tratadas a 180°C, serie 2 (1-Octadeceno).

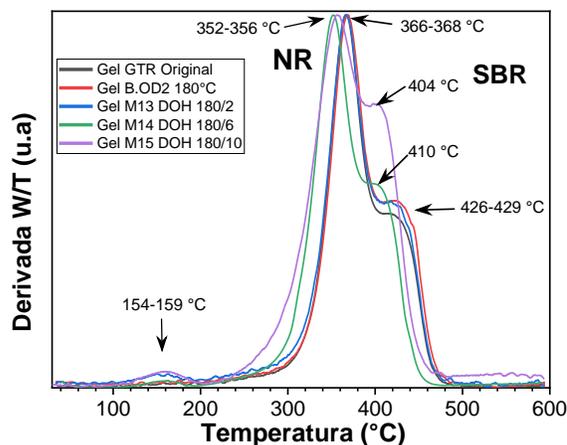


Figura 47. Termograma derivativo de los geles de muestras tratadas a 180°C, serie 2 (1-Octadeceno)

Tabla 8. Temperaturas pico de degradación y pérdidas de los geles de las muestras de la serie 2 tratadas a 180°C.

GELES (180°C)									
Muestra	Temperaturas pico T_{MAX} [°C]				Pérdida de masa Δm [%]				
	Volátiles	Hule natural	Hule sintético	Negro de humo	Volátiles	Hule natural	Hule sintético	Negro de humo	Residuo inorgánico
Gel GTR Original	0	366	426	607	0.00	44.39	16.08	29.44	10.10
Gel B. OD2. 180°C	0	368	429	609	0.00	40.10	16.58	31.02	12.30
Gel M13 DOH 180/2	154	366	427	607	1.63	41.28	15.92	29.86	11.31
Gel M14 DOH 180/6	159	352	410	606	1.70	38.92	16.54	31.56	11.28
Gel M15 DOH 180/10	159	356	404	609	1.78	31.68	18.82	34.57	13.14

7.1.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para complementar el análisis térmico del GTR tratado y sin tratar, se empleó calorimetría diferencial de barrido a las muestras tratadas a 180°C de la serie 2, así como sus respectivos geles, con el propósito de identificar las principales transiciones térmicas de las fases elastoméricas. Los resultados del segundo calentamiento en DSC se condensan en la Tabla 9 y Tabla 10, así mismo los termogramas referentes a estas pruebas se ilustran en la Figura 48 y Figura 49.

Tanto en los termogramas como en las tablas se puede observar de manera general 3 transiciones térmicas; dos temperaturas de transición vítrea (T_g) y una pequeña fusión (T_m). La primera transición vítrea (T_{g1}) está relacionada con la fracción de hule natural en la muestra de GTR, de igual manera la T_{g2} está ligada con la fracción de SBR [65]. Por otra parte, la T_m observada se atribuyó a la fusión de los pequeños dominios cristalinos que el hule natural puede contener debido a la estereo regularidad de la estructura del cis-1,4 poliisopreno [75], [76], [77]. Para la identificación de las transiciones en los geles de las muestras devulcanizadas, se añadieron los termogramas de muestras vírgenes de hule natural y SBR (Figura 49), cabe resaltar que también el SBR presenta una fusión (10°C-60°C) sin embargo, esta no está relacionada con las observadas en las muestras tratadas ya que al tratarse de una muestra virgen de SBR esta contiene aditivos que funden en este rango de temperaturas [78].

En la Tabla 9, si bien no se muestran diferencias significativas para los valores de T_{g1} , se puede observar un ligero aumento de la T_{g1} y la no detección de T_{g2} en la muestra GTR original LCA con respecto a la muestra GTR Original lo cual podría deberse a la remoción de los compuestos solubles en acetona, los cuales originalmente proporcionaban un efecto plastificante al GTR original que permitía una mayor movilidad de las cadenas poliméricas y hacía posible la detección de la T_{g2} .

Tabla 9. Transiciones térmicas observadas en los termogramas DSC de las muestras tratadas a 180°C de la serie 2 (1-Octadeceno).

Muestras LCA (180°C)						
Muestra	Temperatura de tratamiento	Amina, HDA (PHR)	T_{g1}	T_{g2}	T_m	ΔH_f (J/g)
GTR Original	-	0	-63.02	-47.79	43.48	1.25
GTR Original LCA	-	0	-62.23	-	41.28	0.74
B.OD 2. 180°C LCA	180°C	0	-62.34	-38.83	44.40	1.23
M13 DOH 180/2 LCA		2	-62.50	-47.17	41.72	0.93
M14 DOH 180/6 LCA		6	-62.64	-47.32	45.10	1.30
M15 DOH 180/10 LCA		10	-62.76	-46.28	48.12	1.18

Por otra parte, en la misma tabla se observa una ligera disminución de T_{g1} a medida que aumenta la concentración de amina, sin embargo, no se observa la misma tendencia en la T_{g2} . Es importante recalcar que el tratamiento con microondas permitió nuevamente la detección de la T_{g2} en la muestra B.OD 2. 180°C LCA, de igual manera la adición de

HDA en las muestras subsecuentes provocó un descenso generalizado en la T_{g2} con respecto a la muestra sin amina. La disminución de T_{g1} y la detección de T_{g2} son un indicador de que las cadenas poliméricas han ganado mayor movilidad debido a los tratamientos de devulcanización [65]. Estos efectos son un poco más perceptibles en la Figura 48, específicamente en los termogramas de las muestras M13 DOH 180/2 y M14 DOH 180/6 donde se puede apreciar que T_{g2} con mayor claridad, esto concuerda con lo observado en las pruebas de contenido en gel y FTIR ya que estas muestras fueron algunas de las que obtuvieron valores más altos de fracción soluble y a su vez mostraron un cierto grado de degradación en las cadenas principales.

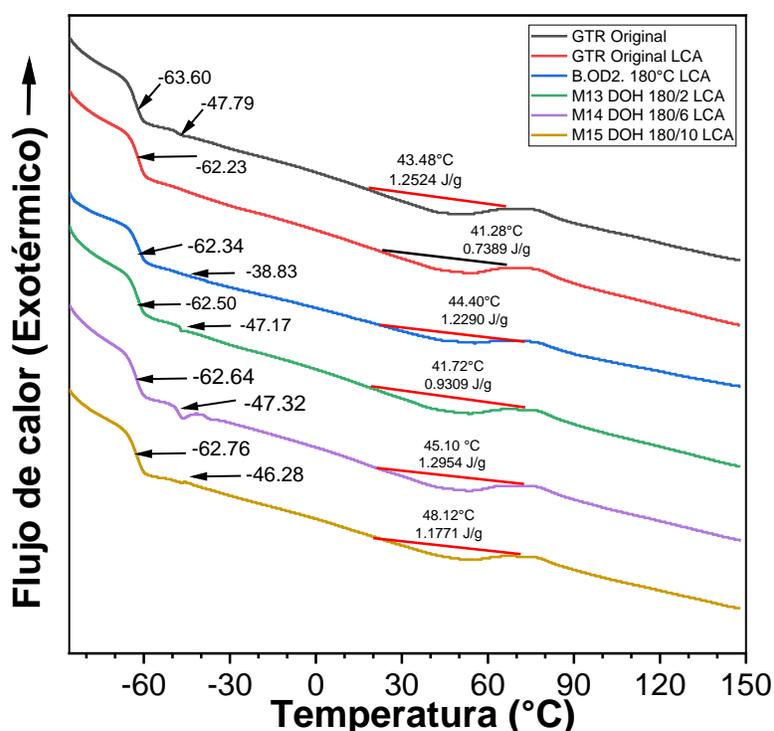


Figura 48. Termogramas DSC. Muestras tratadas a 180°C, serie 2 (1-Octadeceno).

En lo que respecta a la caracterización de los geles (Tabla 10 y Figura 49) se pueden observar incrementos tanto en las temperaturas de transición vítrea T_{g1} y T_{g2} , como en las entalpías de fusión, esto con respecto a los valores observados en las muestras LCA de la Tabla 9. El cambio más notable ocurre en la T_{g2} . Estas diferencias pueden deberse a la ausencia de fracción soluble la cual es responsable de una mayor movilidad de las cadenas poliméricas. La fracción soluble, al tratarse de polímero de menor peso molecular contiene un mayor número de terminaciones de cadenas lo que implica un

mayor volumen libre que reduce la energía requerida para iniciar los movimientos moleculares coordinados de largo alcance, favoreciendo una disminución en las Tgs en aquellas muestras que contengan la fracción soluble. Así mismo, esta característica estructural introduce defectos en los pocos dominios cristalinos que pudiera tener el polímero, dando lugar a entalpías de fusión menores [77], [79].

Tabla 10. Transiciones térmicas observadas en los termogramas DSC de los geles de las muestras tratadas a 180°C de la serie 2 (1-Octadeceno).

Geles (180°C)						
Muestra	Temperatura de tratamiento	Amina, HDA (PHR)	T _{g1}	T _{g2}	T _m	ΔH _f (J/g)
Hule natural	-	-	-65.26	-	52.47	1.70
SBR	-	-	-	-56.74	32.44	4.19
Gel GTR Original	-	0	-61.80	-	43.00	3.27
Gel B.OD 2. 180°C	180°C	0	-61.67	-31.13	45.30	3.16
Gel M13 DOH 180/2		2	-62.46	-38.26	41.26	3.88
Gel M14 DOH 180/6		6	-62.67	-32.73	-	-
Gel M15 DOH 180/10		10	-62.95	-37.39	42.75	3.90

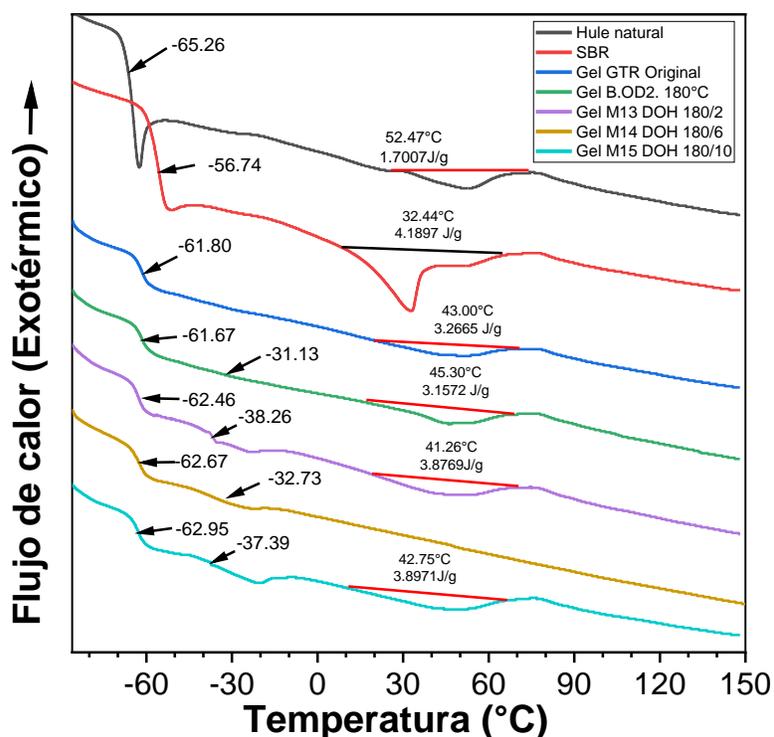


Figura 49. Termogramas DSC de geles de muestras tratadas a 180°C, serie 2 (1-Octadeceno). Y Muestras vírgenes de NR y SBR como referencias para la identificación de transiciones térmicas.

7.1.5. Análisis morfológico.

7.1.5.1. Microscopía óptica digital

Se empleó microscopía óptica digital como parte del estudio en la morfología del polvo de llanta. Para efectos comparativos, en todas las imágenes mostradas se empleó una magnificación de 100x. Las imágenes se presentan en 3 grupos, en la Figura 50 se muestran los polvos sin tratamientos, en la Figura 51 se agrupan las muestras tratadas a 180°C y en la Figura 52 aquellas tratadas a 200°C.

En las imágenes de la Figura 50 se observa que las partículas de polvo tienen una superficie rugosa con formas bastante irregulares. Esto es característico de GTRs obtenidos por molienda ambiental. En la Figura 50b se observa que algunas partículas comienzan a agruparse, este efecto podría atribuirse a la eliminación de los diferentes aceites y aditivos que originalmente contenía el polvo.

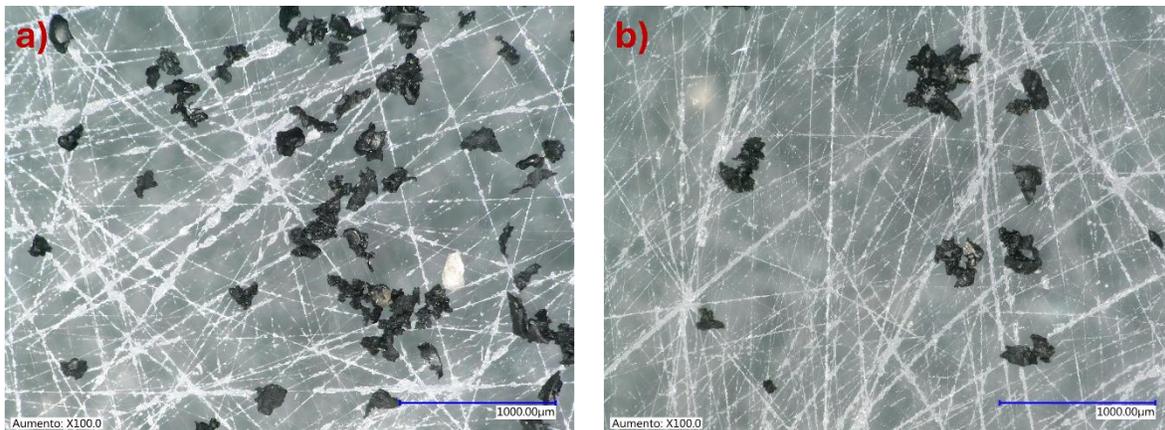


Figura 50. a) Muestra GTR Original. b) Muestra GTR Original LCA.

En la Figura 51 donde agrupan las muestras tratadas a 180°C con y sin aminas, se puede observar de manera generalizada que las partículas tienden a aglomerarse mucho más que las muestras sin tratamientos de devulcanización. También se puede apreciar un aumento en el tamaño de los aglomerados en las muestras que contienen amina, de la b) a la d). En las imágenes se observa que las partículas de polvo en esta serie presentan mayores irregularidades en su morfología, así como una superficie más expuesta en la cual comienza a entrecerse lo que parece ser parte del contenido de las cargas del polvo.

También se aprecia la presencia de ciertas impurezas en los alrededores de los aglomerados, las cuales son atribuibles al origen del polvo.

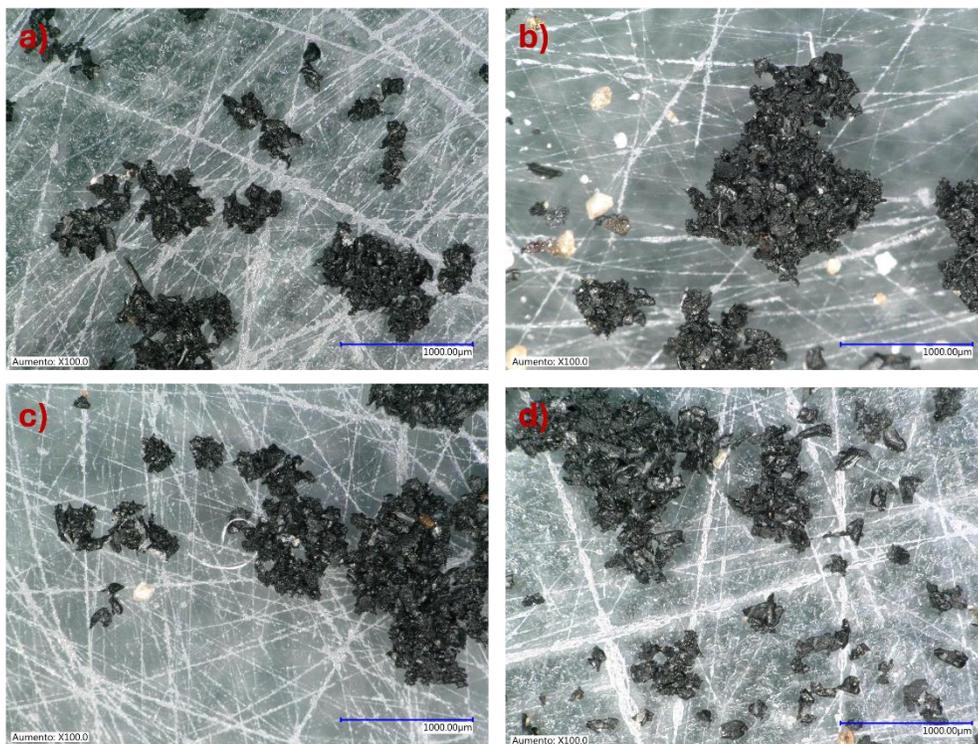


Figura 51. Muestras tratadas a 180°C de la serie 2 (1-octadeceno). a) B. OD2 180°C LCA, b) M13 DOH 180/2 LCA, c) M14 DOH 180/6 LCA, y d) M15 DOH 180/10 LCA

En la Figura 52 se enlista la serie de muestras tratadas a 200°C, y nuevamente se observa la formación de aglomerados, solo que esta vez de un aparente tamaño mayor que el que presentan en la serie de 180°C, lo cual sugiere que la alta temperatura favorece la adhesión de las partículas entre sí. A pesar de que no es posible establecer una relación clara entre las concentraciones de amina y los cambios en la morfología, las muestras tratadas con aminas parecen mostrar aglomerados con bordes un poco más definidos en comparación con aquellas tratadas únicamente con temperatura. Al igual que en la serie de 180°C, se observa la presencia de material inorgánico en los alrededores de los aglomerados. También se logra apreciar que las muestras de la serie de 200°C presentan degradación ya que también revelan en su superficie parte de las cargas del hule (círculos rojos), esto se hace más evidente a mayores aumentos, por ello se incluyó una imagen (Figura 53) donde se exhiben las superficies de los aglomerados

de la muestra M14 DOH 180/6 LCA y la muestra M18 DOH 200/10 dos de las muestras con mayor contenido de fracción soluble.

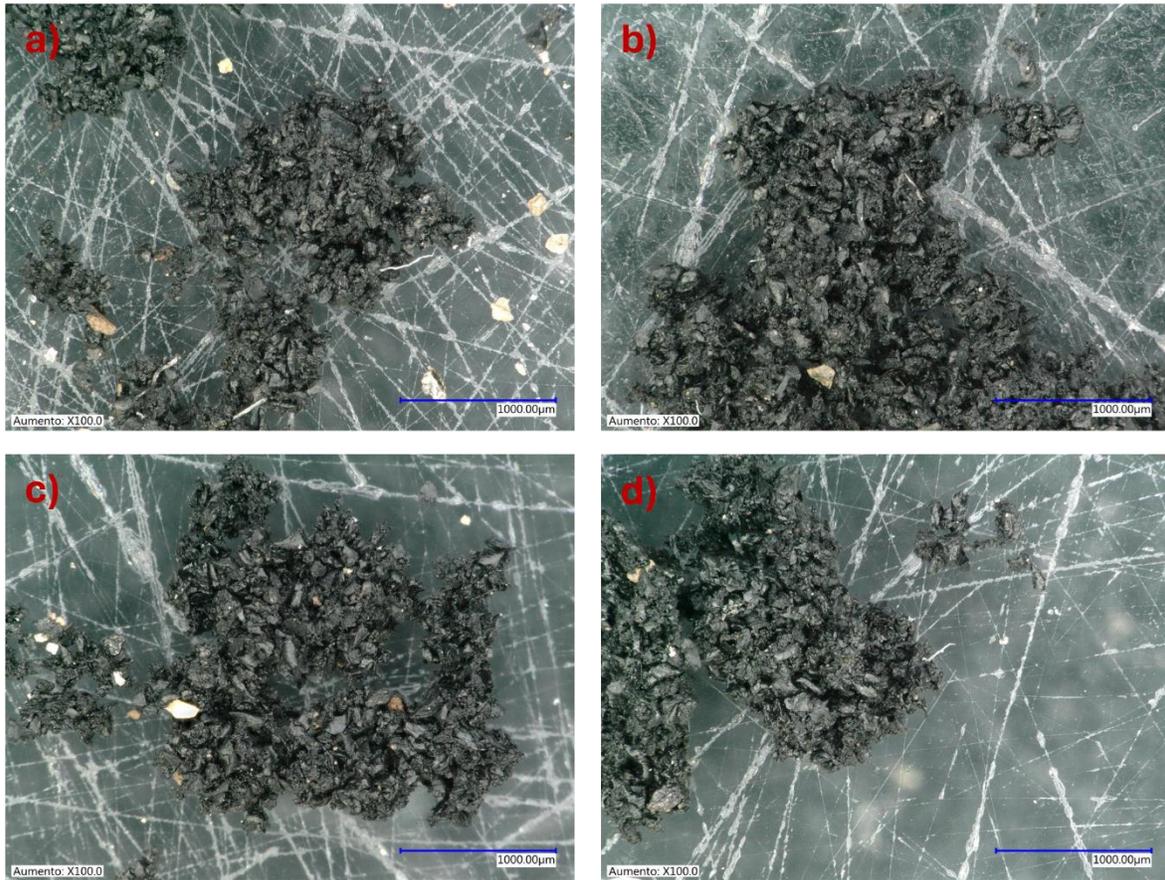


Figura 52. Muestras tratadas a 200°C de la serie 2 (1-octadeceno). a) B. OD3 200°C, b) M16 DOH 180/2 LCA, c) M17 DOH 180/6 LCA, y d) M18 DOH 180/10 LCA.

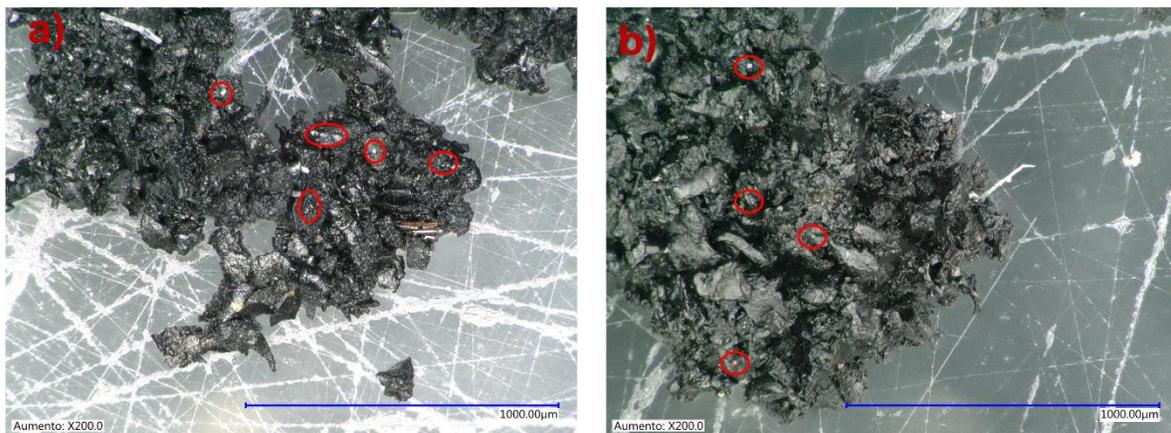


Figura 53. Comparación de superficies de polvos. a) M14 DOH 180/6 LCA 200x, b) M18 DOH 200/10 LCA

7.1.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se estudió la morfología superficial de algunas muestras mediante microscopía electrónica de barrido. Las muestras analizadas fueron; GTR original (Figura 54) y GTR Original LCA (Figura 55) como referencias, M14 DOH 180/6 (Figura 56) que mostró valores altos de fracción soluble y para lograr observar los cambios más evidentes en la morfología de los polvos, se seleccionaron aquellas muestras sometidas a tratamientos de 200°C (Figura 57-Figura 59).

Analizando las muestras GTR original y GTR original LCA no se observan diferencias importantes entre ellas. En ambas series de micrografías se puede apreciar material granular con tamaños variados. La morfología es irregular, se muestra una superficie rugosa y en algunas secciones esta parecer tener pequeñas partículas adheridas.

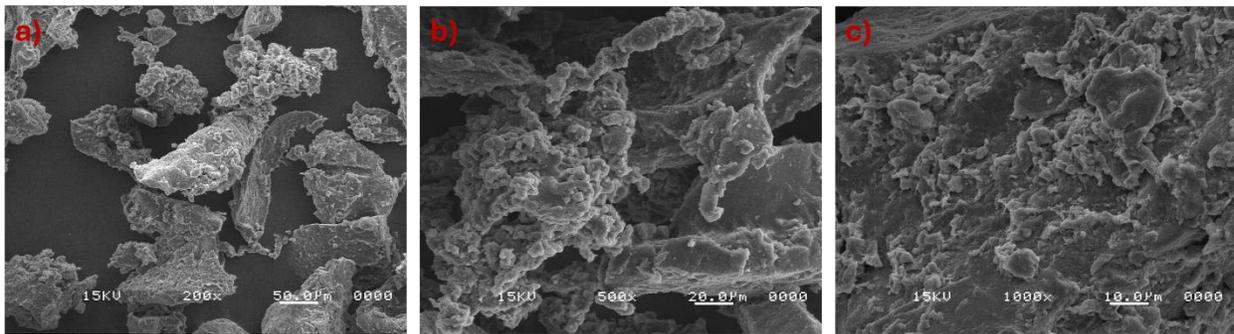


Figura 54. Imágenes SEM de la muestra GTR original a diferentes magnificaciones. a) 200x, b)500x y c)1000x.

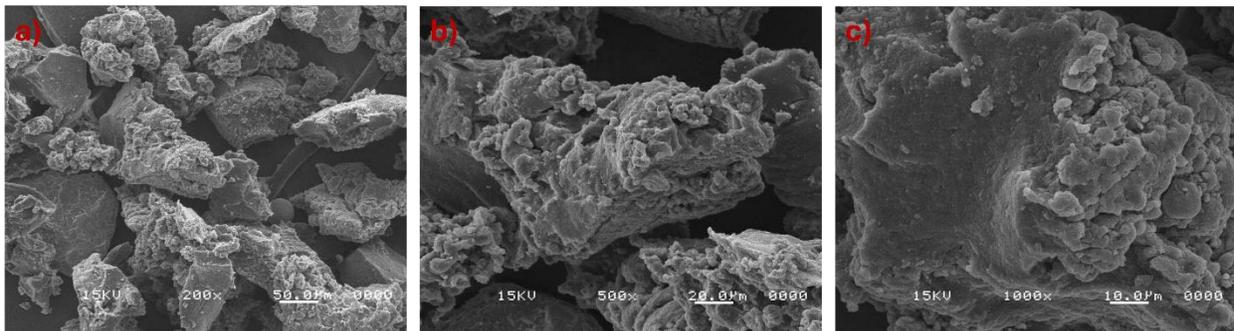


Figura 55. Imágenes SEM de la muestra GTR original LCA a diferentes magnificaciones. a) 200x, b)500x y c)1000x.

En la serie de micrografías de la muestra M14 DOH 180/6 LCA, podemos observar que en la Figura 56a se hace evidente la formación de aglomerados ya que no se permite apreciar partículas individuales como en los polvos originales. Esto sugiere una modificación superficial del polvo debido a los tratamientos de devulcanización. En la Figura 56c se muestra la superficie del polvo la cual presenta pequeñas incrustaciones que no eran tan evidentes en la Figura 55c. Estas podrían pertenecer a materiales empleados en la formulación de llantas tales como el negro de humo, sílica, óxido de zinc, entre otros [80].

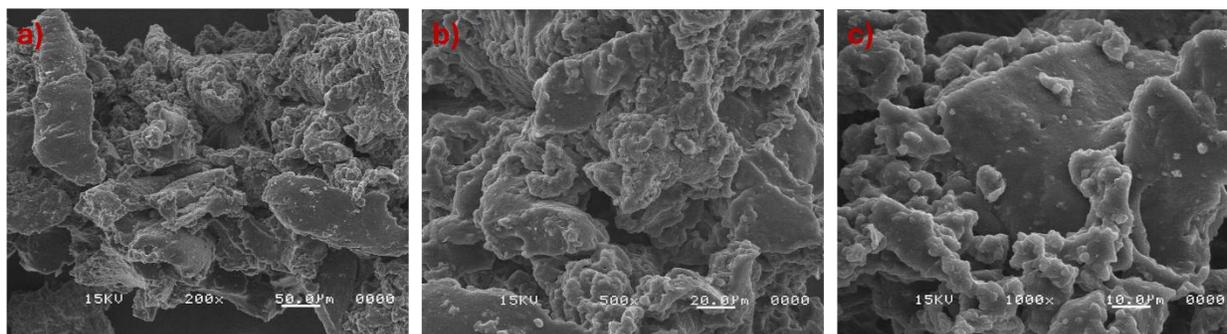


Figura 56. Imágenes SEM de la muestra M14 DOH 180/6 LCA a diferentes magnificaciones. a) 200x, b)500x y c)1000x.

En las micrografías a 200x de la serie de 200°C (Figura 57a-Figura 59a) se puede apreciar aglomerados formados por un mayor número de partículas de tamaños variados, en comparación con las muestras sin tratamientos de microondas. En las imágenes a 1000 aumentos (Figura 57c-Figura 59c) se hacen más evidentes los cambios en la morfología superficial del polvo, se observa una mayor revelación de las cargas a medida que aumenta la concentración de HDA en las muestras. En la Figura 59c se hacen muy evidentes la formación de grietas y espacios que indican un desprendimiento de las cargas que originalmente se encontraban adheridas en la superficie. Estas características morfológicas muestran una evidente degradación de la matriz polimérica del polvo lo cual es consistente con los resultados de las pruebas de contenido en gel, ya que la muestra M18 DOH 180/10 es la segunda muestra con mayor contenido de fracción soluble, además que mostró en el análisis de FTIR la mayor disminución en las señales asociadas con los movimientos de metilos y metilenos de cadenas principales del polímero.

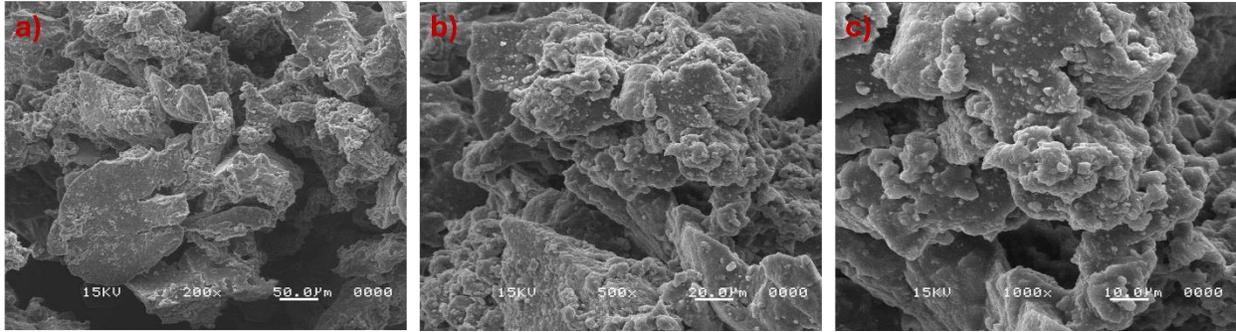


Figura 57. Imágenes SEM de la muestra M16 DOH 200/2 LCA a diferentes magnificaciones. a) 200x, b)500x y c)1000x

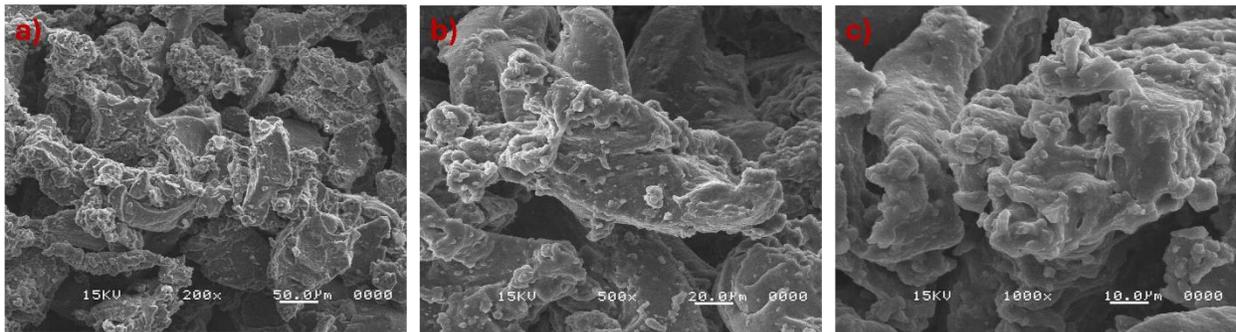


Figura 58. Imágenes SEM de la muestra M17 DOH 200/6 LCA a diferentes magnificaciones. a) 200x, b)500x y c)1000x

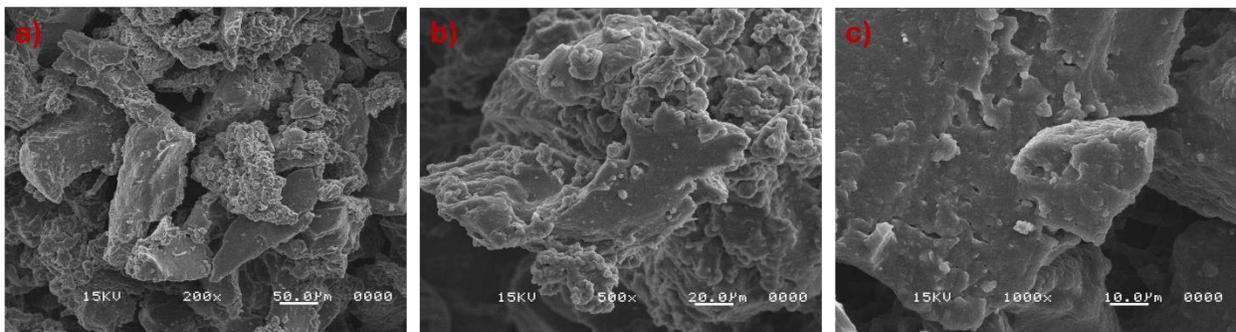


Figura 59. Imágenes SEM de la muestra M18 DOH 200/10 LCA a diferentes magnificaciones. a) 200x, b)500x y c)1000x

7.1.5.2.1. Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Con el objetivo de estudiar la variación de azufre debido a los tratamientos, se realizó un análisis químico cualitativo elemental en las cenizas de los extraíbles en acetona, de igual manera en las cenizas de la fracción soluble de la muestra M14 DOH 180/6 LCA ya que esta presentó el mayor contenido de porcentaje de solubles.

En la Figura 60 se observan los espectros de energía dispersiva de rayos X realizados en el microscopio electrónico de barrido. Los análisis se realizaron en tres zonas observando la presencia de azufre como residuo en dos de las secciones evaluadas, el porcentaje aproximado que se detectó fue de 0.35 y 0.24 para las secciones b) y c) respectivamente. El origen de las trazas de azufre encontradas puede atribuirse a los restos de aditivos empleados en el proceso de formulación y fabricación de los hules para neumáticos. Además, se observó la presencia de titanio, oxígeno y silicio, lo cuales se pueden atribuir a la presencia de cargas inorgánicas presentes en la formulación en forma de óxidos.

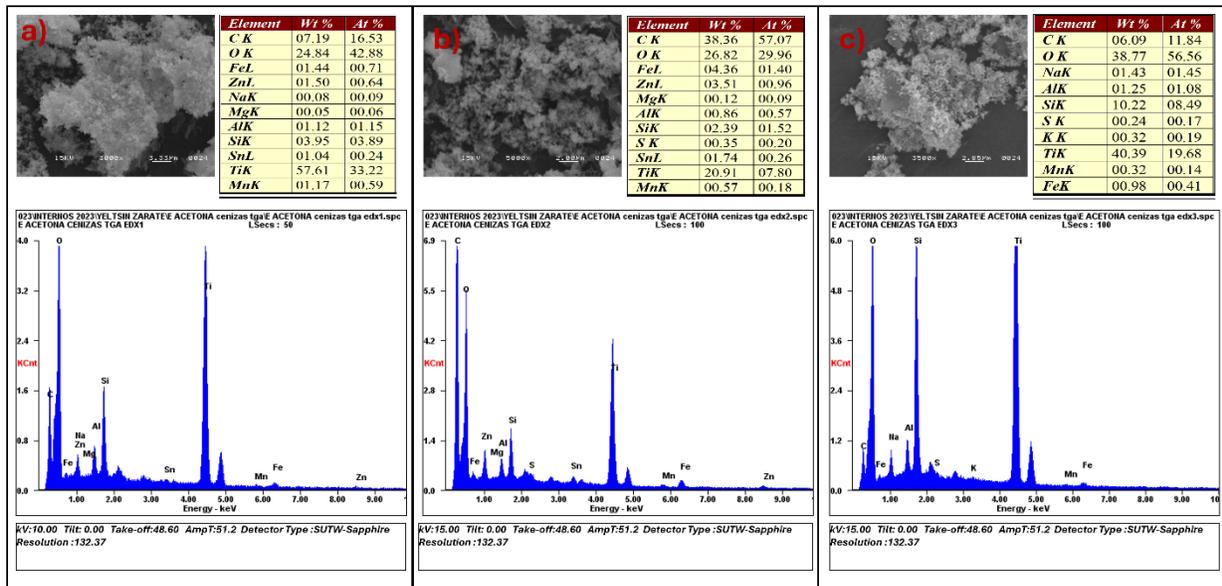


Figura 60. Análisis elemental en diferentes zonas de las cenizas de los compuestos extraíbles en acetona.

En la Figura 61, se muestran los resultados del análisis químico cualitativo de las cenizas de la fracción soluble de la muestra M14 DOH 180/6 LCA, en donde también se observan concentraciones residuales de azufre.

Debido a que este análisis es cualitativo se procedió a realizar la determinación de azufre total por combustión y detección IR. Donde se observó un incremento en la concentración de azufre en el polvo después de ser lavado con acetona, este aumento es atribuible al proceso de extracción el cual al eliminar los aceites incrementa la concentración del azufre con respecto a la masa total. Este hecho muestra concordancia con lo observado en los espectros FTIR de las muestras LCA.

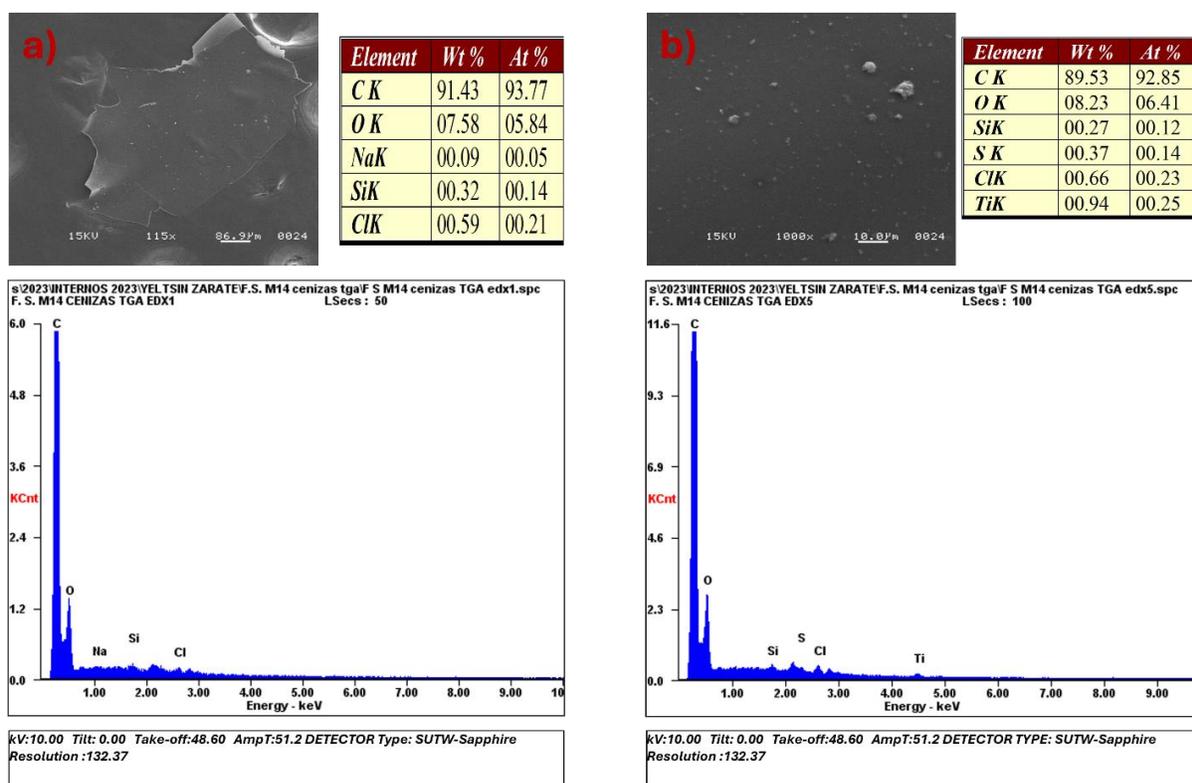


Figura 61. Análisis elemental en diferentes zonas de las cenizas de la fracción soluble de la muestra M14 DOH 180/6.

Tabla 11. Resultados de la determinación de azufre total por combustión y detección IR

MUESTRA	% Azufre Total (% S)
GRT original	2.39
GTR original LCA	2.71
M14 DOH 180/6 LCA	2.21

7.2. Caracterización de las mezclas de Polipropileno copolímero con cargas de GTR

Se prepararon cuatro sistemas de mezclas de PP copolímero con muestras de GTR. Las mezclas se identifican con el tipo de polvo y el porcentaje en peso que contienen de este. Se emplearon como cargas: polvo sin tratar (GTR ST), lavado con acetona (GTR LCA), tratado con microondas a 180°C sin HDA (GTR MW 180 S/A) y polvo tratado con microondas a 180°C con seis PHR de HDA (GTR DOH 180/6). Aquellas mezclas con contenido de GTR ST y GTR LCA se emplearon como control. La elección de un GTR con tratamiento con microondas a 180°C sin aminos fue debido a que su homóloga (B.OD2 180°C) obtuvo el mayor valor de devulcanización y mostró menos señales de degradación en el análisis FTIR, por otro lado, la muestra M14 DOH 180/6 también obtuvo valores de devulcanización significativos, un alto contenido de fracción soluble y mostró cambios importantes en estabilidad térmica y morfología. Debido a sus características es que fueron elegidas para elaborar mezclas. Cada sistema fue formulado a 3 concentraciones de polvo; 10%, 30% y 50% en peso.

7.2.1. Análisis FTIR

Se realizó el análisis de espectroscopía infrarroja FTIR-ATR a las mezclas elaboradas, sin embargo, no se observaron cambios significativos en los espectros ya que por esta técnica no fue posible visualizar señales atribuibles a la interacción de los polvos tratados. En el apartado de trabajo a futuro, se propone el uso de espectroscopía Raman como complemento de la caracterización y así mitigar las limitaciones que presenta la técnica de FTIR-ATR. Con fines ilustrativos se muestra en la Figura 62 un comparativo entre el espectro del PP copolímero puro con los de las cuatro mezclas preparadas con un 50% de cargas de GTR. Como puede apreciarse, las bandas en las mezclas son las mismas que para la referencia de polipropileno, lo cual indica que la matriz polimérica recubre el hule de tal manera que no es posible detectar señales relacionadas con la composición química de este o de la interfase de la mezcla. La única diferencia que se aprecia ocurre en la deriva de la línea base de los espectros hacia las zonas de baja frecuencia, este efecto fue más notorio en las mezclas con mayor concentración de hules, esto es debido a que en estas mezclas la concentración de negro de humo es

mayor y este tiene un índice de refracción alto, similar al del diamante que emplea el equipo para realizar el muestreo lo que da lugar a una disminución en el efecto ATR [81].

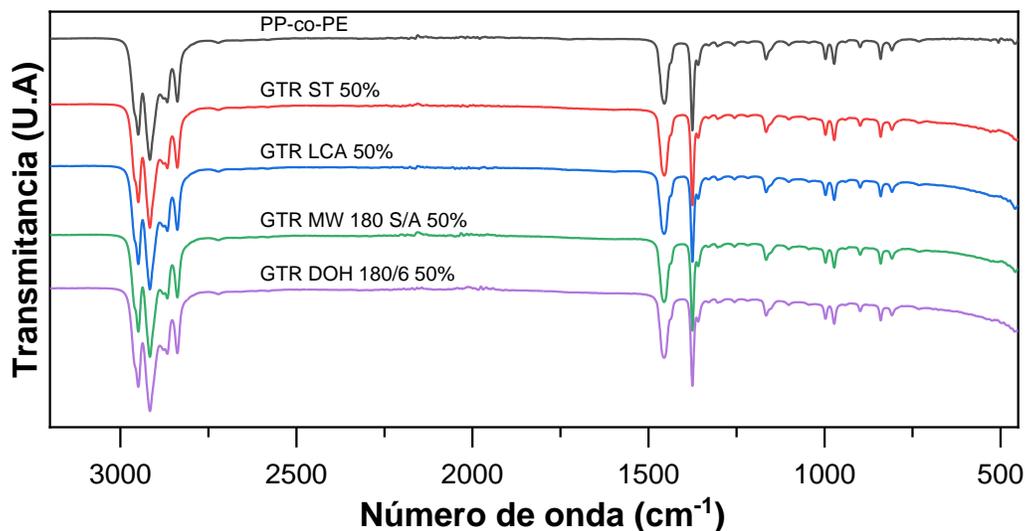


Figura 62. Espectros FTIR de las mezclas con contenido de GTR del 50%.

7.2.2. Análisis térmico

7.2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Como parte del estudio de los efectos de la integración de GTRs devulcanizados en matrices poliméricas de polipropileno copolímero, se evaluó la estabilidad térmica de los cuatro sistemas de mezclas preparados.

En la serie A de la Figura 63 se representan los resultados del análisis termogravimétrico del polipropileno y las mezclas en función de las concentraciones, en la Tabla 12 se condensan los valores de las temperaturas pico y las pérdidas de masa de las muestras. En la serie B de la Figura 63 se muestran los termogramas derivativos, los cuales fueron empleados para determinar los rangos de temperatura de la descomposición térmica de los componentes de las mezclas, así como las temperaturas pico registradas en la Tabla 12.

En las figuras de la serie A, se pueden apreciar 3 eventos térmicos, lo cual permitió dividir los termogramas en 4 zonas, la primera comprendida en el intervalo de 100 a 400°C la

cual corresponde a la descomposición del hule natural y parte del PP, el cual en los termogramas derivativos se observa que inicia su descomposición térmica en alrededor de 350°C, esto aplica en la mayoría de las mezclas. Sin embargo, en el caso de las mezclas con polvo sin tratar esta zona también incluiría la volatilización de aceites y aditivos de bajo peso molecular. La zona 2 (400-550°C) involucra la principal descomposición del polipropileno y del hule sintético (SBR), en esta zona las curvas de ambos componentes se traslapan totalmente, dando lugar a una única temperatura pico de descomposición. Esto se debe a que ambos componentes tienen un rango de descomposición térmica semejante ya que como se observó en la caracterización térmica de los polvos, el SBR tiende a descomponerse en el intervalo de los 400 a los 550°C, mientras que el copolímero de polipropileno se descompone en el intervalo 350-500°C, como se puede apreciar en los gráficos de la serie B de la Figura 63. En la zona 3 (550-625°C) la pérdida de masa se atribuye a la volatilización del negro de humo y residuos carbonosos al introducirse una atmósfera oxidativa, quedando solo aquellos residuos inorgánicos no volátiles en la zona 4 ($T > 625^\circ\text{C}$)

Tabla 12. Temperaturas pico y pérdidas de masa de las mezclas de PP-co-PE con GTRs con y sin modificación.

Mezclas PP-GTR							
Muestra	Temperaturas pico T_{MAX} [°C]			Pérdida de masa Δm [%]			
	Hule natural (NR)/PP	Hule sintético (SBR)/PP	Residuo Carbonoso	Hule natural (NR)/PP	Hule sintético (SBR)/PP	Residuo Carbonoso	Residuo inorgánico
PP-co-PE	-	445	-	-	99.78	-	0.22
GTR ST 10%	-	448	605	-	97.25	2.48	0.27
GTR ST 30%	376	451	605	14.31	75.67	8.20	1.82
GTR ST 50%	371	453	607	23.51	58.85	14.44	3.20
GTR LCA 10%	-	439	604	-	96.41	2.26	1.34
GTR LCA 30%	374	449	605	13.13	75.11	8.87	2.89
GTR LCA 50%	372	451	608	21.86	58.32	15.02	4.80
GTR MW 180 S/A 10%	-	442	604	-	96.00	2.76	1.24
GTR MW 180 S/A 30%	366	448	605	13.66	74.81	8.15	3.38
GTR MW 180 S/A 50%	373	454	607	22.33	58.26	15.36	4.05
GTR DOH 180/6 10%	-	446	605	-	96.31	2.86	0.83
GTR DOH 180/6 30%	378	453	606	14.95	73.06	9.21	2.78
GTR DOH 180/6 50%	379	450	606	22.74	57.31	14.97	4.98

A bajas concentraciones (Figura 63B1) las mezclas presentan una sola descomposición ya que la temperatura pico de descomposición del hule natural no es registrada debido a la baja concentración de este en la mezcla final, sin embargo, se observa un ensanchamiento al comienzo de la descomposición, lo cual indica la presencia del hule natural en la muestra, solo que esta se traslapa parcialmente con el comienzo de la descomposición del PP dificultando su detección. En la Figura 63B2 y la Figura 63B3 ya es posible la detección de la temperatura pico del hule natural, el cual muestra una estabilidad térmica mejorada al mostrar valores más altos en las temperaturas de descomposición en comparación con las observadas en los análisis TGA de los hules solos. Los incrementos en las temperaturas de descomposición para la fracción de hule natural fueron de hasta 7°C en GTR ST 30%, 15°C en GTR LCA 30%, 5°C en GTR MW 180 S/A 50% y 9°C en GTR DOH 180/6 50%.

Los análisis de TGA muestran que la adición de GTR al polipropileno copolímero incrementó la estabilidad térmica de las mezclas, ese efecto se hace más evidente en altas concentraciones de GTR como se puede observar en la serie B. El incremento en la estabilidad térmica puede deberse al contenido de negro de humo aportado por las muestras de hule, el cual tiene la capacidad de mejorar la estabilidad térmica en resinas poliolefínicas [82], esto coincide con lo observado en el contenido de residuo carbonoso, que como se aprecia en los termogramas derivativos, este incrementa su concentración con la adición del GTR al PP. De igual manera, se ha observado en otros trabajos que la integración de hules en mezclas con polipropileno mejora la estabilidad térmica debido a que estos retienen los productos volátiles producidos durante la degradación de la fracción de polipropileno [83]. Sin embargo, como se ha sugerido anteriormente en este documento, los hules tienen la capacidad de revulcanizar con las altas temperaturas por lo que no se descarta que este fenómeno pudiera haber ocurrido durante el procesado de las muestras ($T > 200^\circ$) y contribuir parcialmente al incremento en la estabilidad térmica de estas.

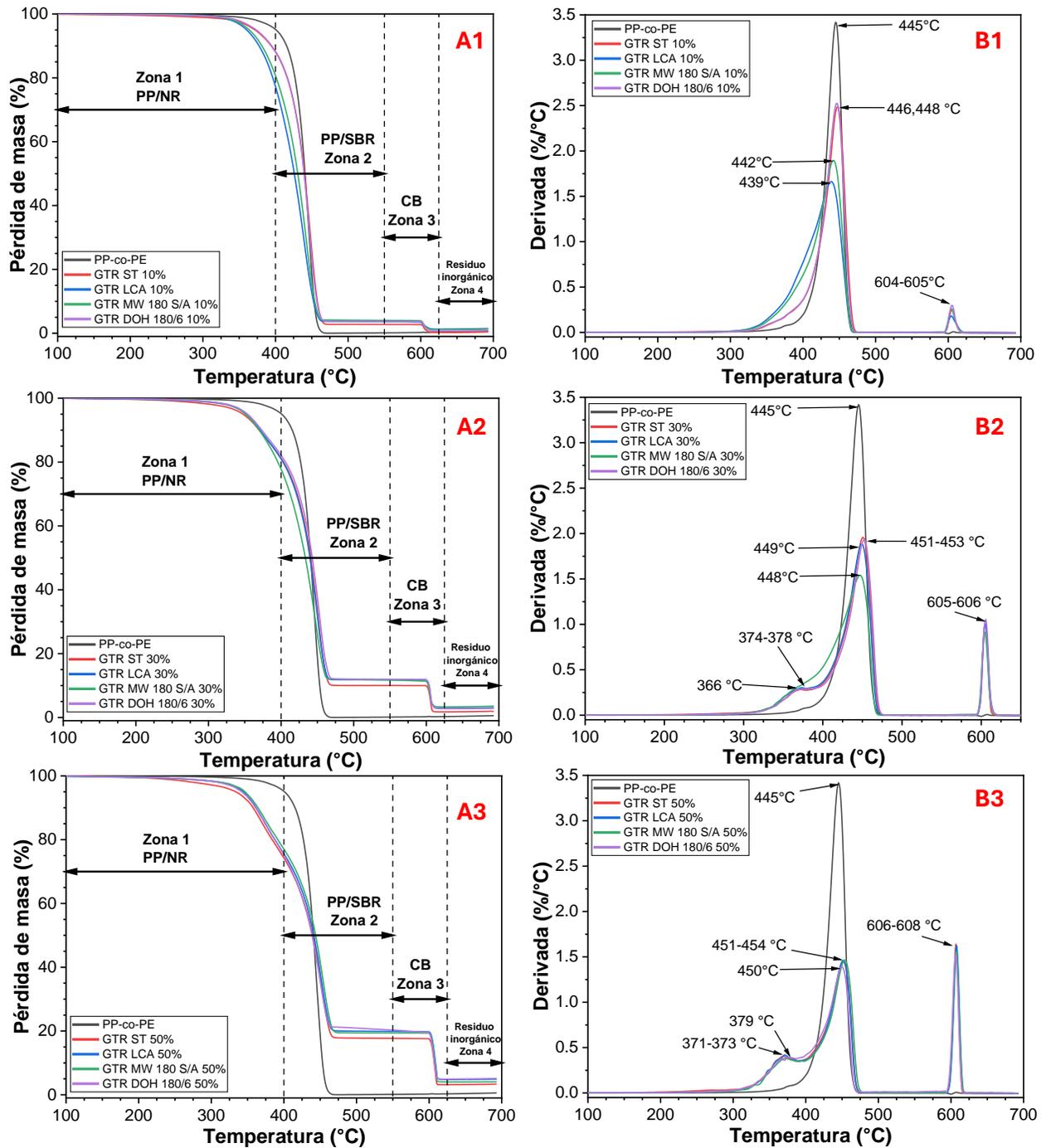


Figura 63. Termogramas TGA de las mezclas (A1 10%, A2 30% y A3 50%) y termogramas derivados de las mezclas (B1 10%, B2 30% y B3 50%).

7.2.2.2. Análisis dinámico mecánico (DMA)

Se empleó análisis termomecánico dinámico (DTMA), comúnmente conocido como análisis dinámico mecánico (DMA), para estudiar las temperaturas de transición vítrea de los hules del GTR y los efectos de estos sobre la T_g y el módulo de almacenamiento del PP copolímero.

Los resultados de las pruebas de DMA se muestran de la Figura 64 a la Figura 66 donde se agrupan por concentración de GTR las curvas de los módulos de almacenamiento y el factor de pérdida ($\tan \delta$) para cada una de las muestras.

En la Tabla 13 se concentran los valores de las temperaturas de transición vítreas registradas por los análisis. Estos datos fueron obtenidos de los picos máximos en las curvas de la $\tan \delta$ ya que esta provee información acerca de las transiciones de movilidad atómicas y moleculares en mediciones que involucran un escaneo térmico [58].

Anteriormente en el análisis de DSC de las muestras LCA, se observó la transición vítrea del hule natural en el intervalo de -63°C a -62°C mientras que la del SBR en el rango de -47 a -38°C . En los gráficos de DMA se puede apreciar que para todas las muestras ocurren al menos dos transiciones térmicas, la primera a temperaturas criogénicas (de -30 a -41°C) y la segunda en el intervalo de 16 a 20°C . La primera temperatura de transición en el DMA está asociada con la parte elastomérica de las mezclas, posiblemente atribuible a la T_g del hule natural, ya que si bien no se consigue observar su transición vítrea en el intervalo de -67 a -60°C , con base en los resultados de TGA de los polvos se sabe que la proporción de hule natural es significativamente mayor que la del SBR, además que en el análisis de DSC la T_g del SBR era apenas perceptible, motivos por los cuales la T_{g1} observada en el análisis de DMA se le atribuye al hule natural. El incremento en la T_{g1} podría tener un origen multifactorial, teniendo en primer lugar; cambios en la densidad de entrecruzamiento, los cuales durante el procesado de las mezclas pueden ocurrir por el efecto de revulcanización que experimentan las muestras al ser procesadas a altas temperaturas, lo que daría lugar una mayor densidad de entrecruzamiento disminuyendo el volumen específico y por consecuencia el volumen libre, lo cual reduce la movilidad de las cadenas poliméricas desplazando la T_g hacia valores mayores [77]. Este efecto ha sido observado en diferentes estudios donde ya sea

por envejecimiento [84], mediante la formulación [85] o por un curado a muy alta temperatura [86], se incrementó la densidad de entrecruzamiento en muestras de hule natural dando como resultado un valor de T_g superior al de las muestras de control. Por otro lado, el incremento en la T_{g1} podría también atribuirse parcialmente a la naturaleza del método ya que para la detección de la temperatura de transición vítrea se emplearon los picos de la curva del factor de pérdida ($\text{Tan } \delta$) los cuales son accionados por mecanismos moleculares distintos a aquellos detectables por los equipos de DSC durante la determinación de la T_g [87]. Lo cual da lugar a que las transiciones térmicas estudiadas a través de la $\text{Tan } \delta$ sean observadas a mayores temperaturas. Finalmente, también se debe considerar el papel de la matriz polimérica en el aumento de la T_{g1} ya que al tratarse de un material semicristalino este puede afectar la T_g del hule natural aumentándola por este mecanismo.

La segunda transición térmica se ha atribuido a los movimientos de relajación β del polipropileno característicos de la transición vítrea de este polímero [88].

En la Tabla 13 se observa que en la mayoría de las muestras con algún tratamiento la T_{g1} presenta valores ligeramente menores con respecto a la muestra sin tratamiento. Mientras que la T_{g2} en aquellas muestras tratadas con microondas (MW 180 S/A y DOH 180/6) en una concentración al 50% donde se observó un ligero incremento de la T_{g2} , lo que podría sugerir una mejor interacción con la matriz polimérica ya que este aumento no se observó en las muestras sin tratamiento.

Tabla 13. Transiciones térmicas observadas en los espectros dinámico-mecánicos de las mezclas de PP-co-PE con GTRs

Muestra	Transiciones en $\text{Tan}(\delta)$		Módulos de almacenamiento (Mpa)	
	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	E' (-89°C)	E' (0°C)
PP-co-PE	-	18.81	5604	4209
GTR ST 10%	-31.14	17.26	5749	3557
GTR ST 30%	-32.69	16.47	5989	2619
GTR ST 50%	-31.49	17.79	5931	1790
GTR LCA 10%	-34.83	18.09	3780	2432
GTR LCA 30%	-35.94	17.28	4002	1831
GTR LCA 50%	-31.8	17.42	4544	1482
GTR MW180 S/A 10%	-30.35	19.25	5440	3367
GTR MW180 S/A 30%	-35.51	16.07	4134	1980
GTR MW180 S/A 50%	-40.22	20.11	5022	1258
GTR DOH 180/6 10%	-34.72	16.87	4195	2717
GTR DOH 180/6 30%	-33.09	18.81	5764	2524
GTR DOH 180/6 50%	-34.32	20.04	4401	1369

Con respecto a las propiedades mecánicas observadas en esta técnica de caracterización destaca que la muestra sin tratamiento a temperaturas criogénicas (-89°C) presenta un módulo de almacenamiento superior al del polipropileno copolímero solo. Las mezclas MW 180 SA presentaron el segundo valor mayor en concentraciones al 10 y a 50% mientras que en la serie al 30% fue la muestra tratada con amina. En general todas las muestras con hule presentan una disminución del módulo en el rango de -40°C a -30°C esto es debido a la transición vítrea del hule natural.

Cuando el módulo de almacenamiento es evaluado a 0°C se observa que las propiedades mecánicas de las muestras se tornan más parecidas entre sí, además de una disminución de los valores del módulo más acentuada a medida que incrementa la concentración en las mezclas. Sin embargo, no es posible establecer una relación clara entre los tratamientos y los cambios en los módulos, esto posiblemente es debido a las condiciones bajo las que se obtuvieron las mezclas tales como: alta temperatura durante el mezclado y moldeo, además de un enfriamiento no controlado durante la fabricación de las placas de prueba.

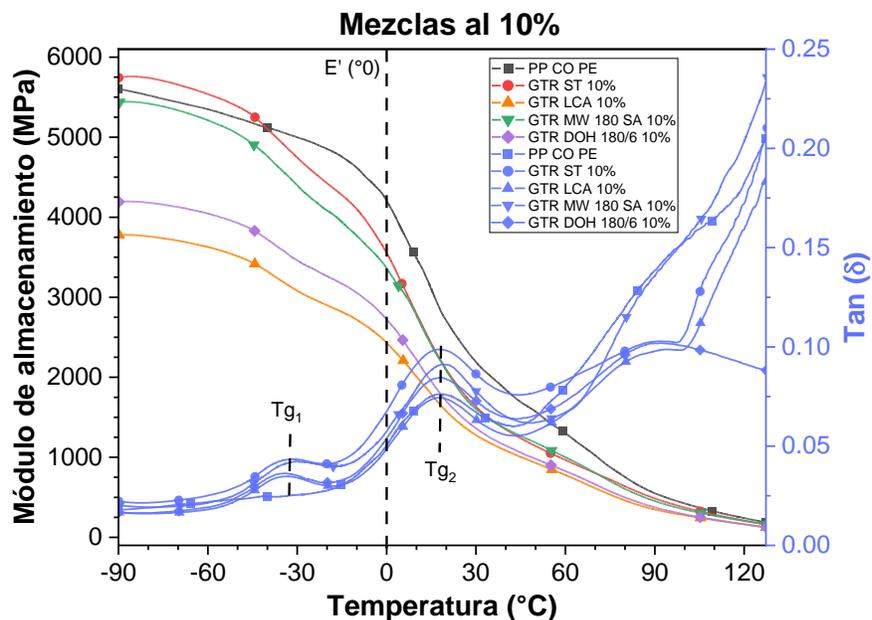


Figura 64. Curvas de DMA de las mezclas de PP-co-PE con 10% de GTR con y sin tratamientos de devulcanización.

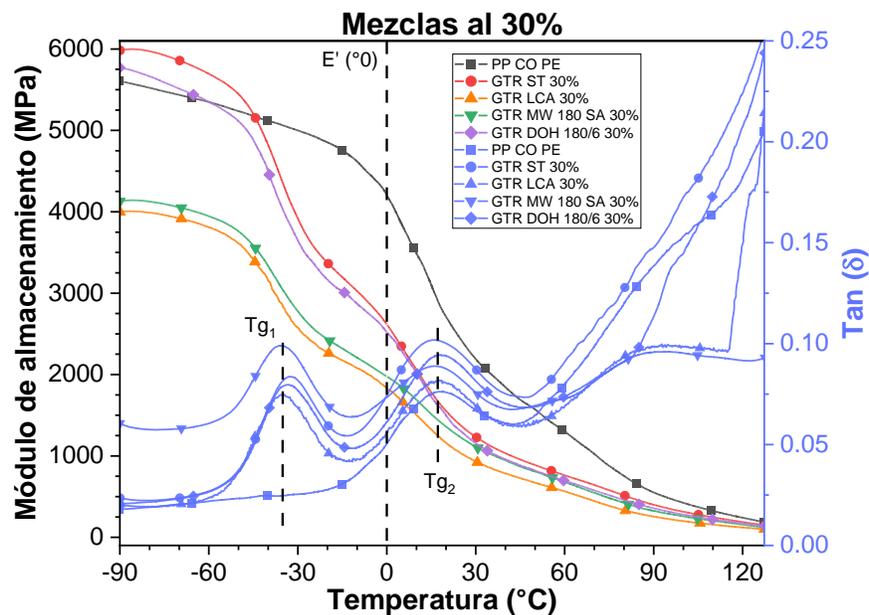


Figura 65. Curvas de DMA de las mezclas de PP-co-PE con 30% de GTR con y sin tratamientos de devulcanización.

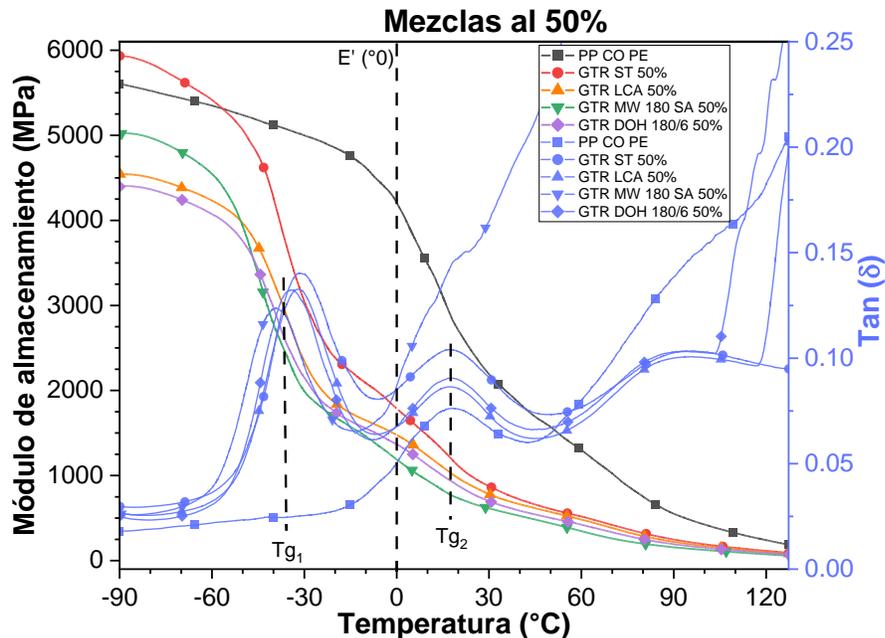


Figura 66. Curvas de DMA de las mezclas de PP-co-PE con 50% de GTR con y sin tratamientos de devulcanización.

7.2.3. Análisis físico-mecánico

7.2.3.1. Prueba de tensión-elongación

Se realizaron pruebas de tensión-elongación para evaluar la respuesta de los compuestos a influencias mecánicas externas. En la Figura 67-Figura 69 se muestran las tendencias de los principales esfuerzos calculados en las pruebas, en función de las concentraciones. Así mismo, estos valores se concentran en la Tabla 14.

En la Figura 67 se aprecia que la adición del GTR al PP contribuyó en una reducción del módulo de Young entre un 15-20% para cargas del 10%, del 44-46% para cargas del 30% y 69-70% para cargas del 50%. De manera general la adición de GTR reduce el módulo de Young, sin embargo, cuando se alcanza la máxima concentración de hule se puede observar un pequeño incremento del módulo en las muestras tratadas (GTR MW 180 S/A y GTR DOH 180/6) con respecto a aquellas sin tratar (GTR ST y GTR LCA). La mezcla con hule tratado únicamente con microondas obtuvo los mayores módulos en comparación con aquella que incorporaba al GTR ST, esto cuando las concentraciones del hule eran el 30 y 50%, alcanzando aumentos en el módulo del 3 y 4% respectivamente.

Tabla 14. Resultados prueba de tensión-elongación.

	Resultados de la prueba de Tensión-elongación.					
	Muestra	PP-CO	GTR ST	GTR LCA	GTR MW 180 S/A	GTR DOH 180/6
	Concentración	Módulo (MPa)	Módulo (MPa)	Módulo (MPa)	Módulo (MPa)	Módulo (MPa)
Módulo de Young	90/10	1202.41	1017.65	1012.60	946.91	991.59
	70/30	-	645.82	657.86	665.95	650.01
	50/50	-	358.11	360.28	372.69	364.98
Esfuerzo en la cedencia	90/10	30.60	25.25	25.60	24.53	24.50
	70/30	-	16.33	16.63	16.40	16.58
	50/50	-	10.22	10.13	10.48	9.87
Esfuerzo en la ruptura	90/10	22.79	24.73	24.78	23.52	23.82
	70/30	-	16.17	16.23	15.98	16.42
	50/50	-	10.10	10.05	10.26	9.70

En la Figura 68 se ilustran los resultados del esfuerzo en la cedencia. De manera similar a los resultados en la determinación del módulo de Young, se observa una disminución en el esfuerzo de cedencia en función de la concentración de hule, aunque los valores entre cuando se comparan entre tratamientos estos permanecen prácticamente iguales. Esto posiblemente debido a la naturaleza de la cedencia la cual algunas hipótesis

sugieren que para materiales semicristalinos como el polipropileno tiene origen en una fusión inducida por estrés [89]. Esto sugiere que el valor del esfuerzo de cedencia depende de la cristalinidad. Por lo que la poca variación del esfuerzo de cedencia podría indicar que la concentración de hule tiene un mayor impacto sobre la cristalinidad de la matriz polimérica que el tipo de tratamiento que recibieron las cargas de hule.

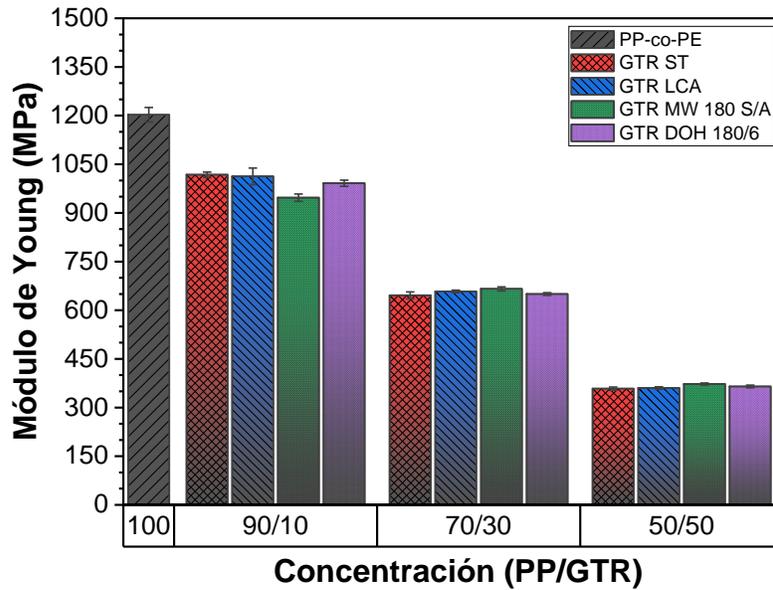


Figura 67. Módulo de Young de las mezclas, en función de la concentración.

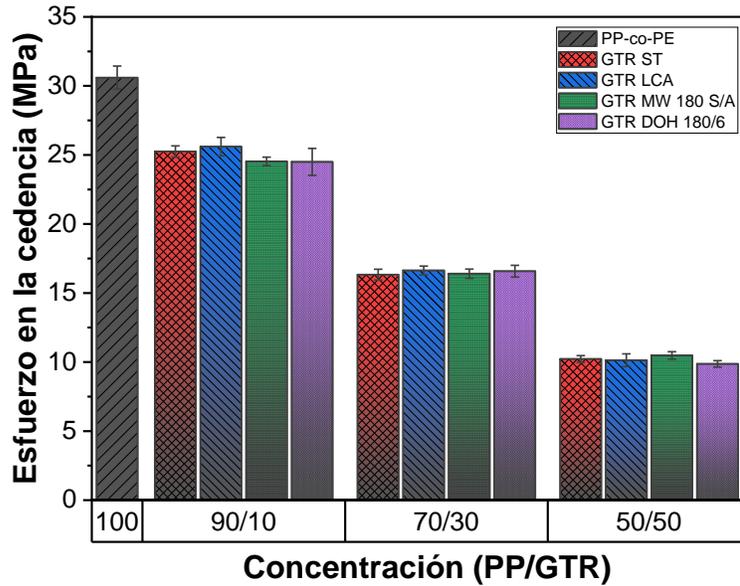


Figura 68. Esfuerzo en la cedencia de las mezclas. En función de la concentración.

El desempeño de las mezclas en el ensayo de elongación no fue ideal, además debido a problemas técnicos con el extensómetro no fue posible determinar de manera apropiada el porcentaje de elongación de las probetas, por lo que solo se reportan los valores de esfuerzo en la ruptura (Figura 69) en función de la concentración de hule. De los resultados obtenidos se puede apreciar que la incorporación de una concentración del 10% de hule da lugar a mayores esfuerzos en la ruptura en comparación que el polipropileno copolímero por sí solo. Efectos similares se han observado en trabajos de resinas epóxicas “endurecidos” con hules de poli(butadieno-co-acrilonitrilo), donde a medida que incrementaba el volumen de partículas de hule se incrementaba la energía de fractura [77].

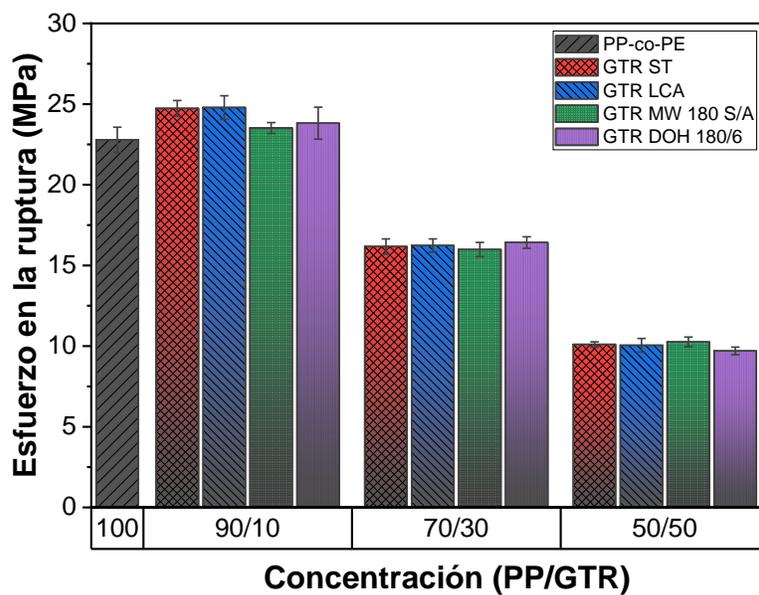


Figura 69. Esfuerzo en la ruptura de las mezclas. En función de la concentración.

Nota: Los gráficos de los módulos de Young, esfuerzo cedencia y esfuerzo en la ruptura clasificados por mezclas se describen de la Figura 82 a la Figura 84 y pueden ser consultados en el anexo 1

7.2.4. Análisis Reológico

7.2.4.1. Índice de fluidez (MFI)

Con el objetivo de evaluar la viabilidad de las mezclas para ser procesadas mediante moldeo por inyección se procedió a evaluar el índice de fluidez en estado fundido de las diferentes mezclas y se comparó con respecto al polipropileno copolímero, este último obtuvo un MFI de 14.86 (g/10min), un poco superior al reportado por el fabricante en la hoja técnica (11 g/10min). El incremento en el MFI se atribuye a los procesos de mezclado y moldeo por compresión a los que fue sometido el material, previo a la determinación de su índice de fluidez. En la Figura 70 y Figura 85 se muestran los valores promedios del MFI de las diferentes mezclas, las cuales de manera similar presentan una reducción en su fluidez a medida que se incrementa el contenido de hules. Los valores por concentración son similares entre sí, sin embargo, se observan MFI ligeramente mayores para las mezclas que contienen GTR ST y GTR MW 180 S/A en comparación con los que se observan en las muestras con GTR LCA y GTR DOH 180/6. Aquellas con menor MFI algunos autores sugieren que un incremento en la viscosidad de las mezclas implica una mayor interacción interfacial entre la matriz de PP y los hules [90]. Esto indica que las muestras con GTR DOH 180/6 presentan una mejor interacción con el polipropileno y sugiere que la adición de HDA en el tratamiento de devulcanización provee compatibilización adicional a las mezclas.

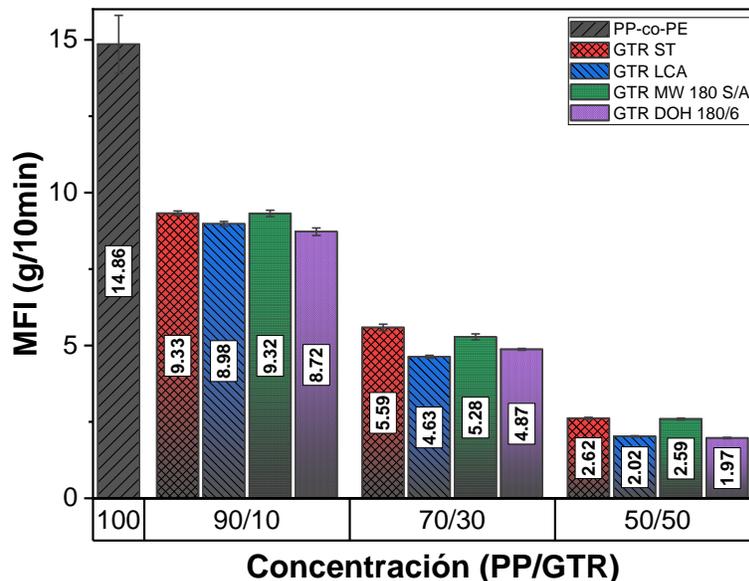


Figura 70. Resultados de la medición del índice de fluidez de las muestras.

7.2.5. Análisis morfológico

7.2.5.1. Microscopía óptica digital

Se empleó microscopía óptica digital para estudiar la morfología y distribución de las partículas de hule en las mezclas con polipropileno copolímero. Todas las imágenes se obtuvieron de la fractura inducida a temperatura ambiente en la sección transversal de probetas de 2 mm de espesor aproximadamente. Estas se muestran en 100x para poder compararlas entre sí. Las imágenes están agrupadas por tipo de mezcla, mientras que los incisos A), B) y C) hacen referencia a la concentración de polvo en la mezcla, siendo 10%, 30% y 50% respectivamente.

En todas las figuras se pueden observar dominios blancos producto de la deformación plásticas del polipropileno durante la fractura, también se aprecia a las partículas de hule embebidas en la matriz de polipropileno copolímero sin espacios vacíos aparentes.

Con respecto a la distribución de las partículas, en las figuras Figura 71 y Figura 72, se tienen las muestras GTR ST y GTR LCA respectivamente, de las cuales se puede apreciar en la Figura 71A) que la distribución es heterogénea lográndose distinguir las fases de la mezcla claramente; observándose una aglomeración de partículas de hule en el extremo derecho, esta morfología se observa también en la muestra GTR LCA, sin embargo a medida que se incrementa la concentración de hule en estas mezclas se observa que aquellas con GTR LCA presentan una mejor distribución en comparación con el hule sin tratamiento. Cuando se comparan todas las figuras de la serie A (Figura 71A - Figura 74A) se puede apreciar que aquellas con tratamiento de microondas (GTR MW 180 S/A) y aminas (GTR DOH 180/6) presentan una distribución más homogénea y una reducción en la formación de aglomerados de hule. Estas características se aprecian con mejor detalle al evaluar la serie C) donde se logra apreciar que la muestra GTR DOH 180/6 tiene una mejor distribución, las muestras GTR MW 180 S/A y GTR LCA muestran una distribución similar, finalmente la muestra sin tratamiento presenta mayor heterogeneidad, esto sugiere que la modificación del GTR propicia una mejor interacción con la matriz polimérica.



Figura 71. Micrografías a 50 aumentos de las mezclas PP-co-PE con GTR ST a diferentes concentraciones; A) 10%, B) 30% y C) 50%.



Figura 72. Micrografías a 50 aumentos de las mezclas PP-co-PE con GTR LCA a diferentes concentraciones; A) 10%, B) 30% y C) 50%.



Figura 73. Micrografías a 50 aumentos de las mezclas PP-co-PE con GTR MW 180 S/A a diferentes concentraciones; A) 10%, B) 30% y C) 50%.



Figura 74. Micrografías a 50 aumentos de las mezclas PP-co-PE con GTR DOH 180/6 a diferentes concentraciones; A) 10%, B) 30% y C) 50%.

7.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio de la interacción de la matriz polimérica con las cargas de hule, se empleó microscopía electrónica de barrido sobre la región transversal de probetas preparadas a partir de aquellas mezclas con una concentración de 30% de hule, estas probetas fueron fracturadas con nitrógeno líquido. También se incluyó la Fractografía del polipropileno copolímero sin cargas (Figura 75) como referencia de la morfología superficial.

En todas las micrografías de las muestras con hules se observan estructuras heterogéneas de dos fases, esto es característico de este tipo de mezclas debido a la incompatibilidad termodinámica de las fases [91]. Las partículas de hule presentan una morfología granular con detritos en su superficie que revelan las cargas de los hules, una morfología similar a la observada en polvos tratados a 200°C la cual indicaba que estos atravesaban un proceso de degradación, este cambio en la morfología del hule podría deberse a los efectos del procesado o a la fractura criogénica provocada ya que en estas los detritos suelen presentarse cuando un material es sometido a esfuerzos de corte [92].

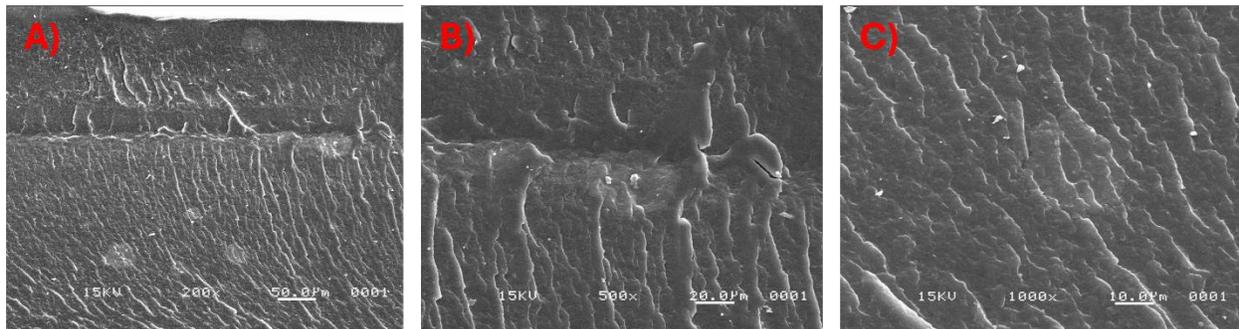


Figura 75. Fractografía SEM de probeta de PP-co-PE a diferentes magnificaciones; A) 200x, B) 500x y C) 1000x.

La mezcla con GTR ST (Figura 76) presenta microporos (Figura 76B), así como una clara separación de la fase hulosa de la matriz de polipropileno lo cual es resultado de una pobre adhesión interfacial de las partículas. Este efecto se ve disminuido en la muestra GTR LCA (Figura 77) donde se ve una mayor homogeneidad, sin embargo, aún se observa separación entre la carga y la matriz en la Figura 77C).

En Figura 78C) y Figura 79C) se puede observar una interfase más difusa con límites menos resaltados, lo cual indica una mejora interfacial debido a los tratamientos de devulcanización. Sin embargo, en la Figura 79A) se observan algunas partículas separadas, lo cual sugiere que el tratamiento de devulcanización podría no haberse realizado de manera homogénea.

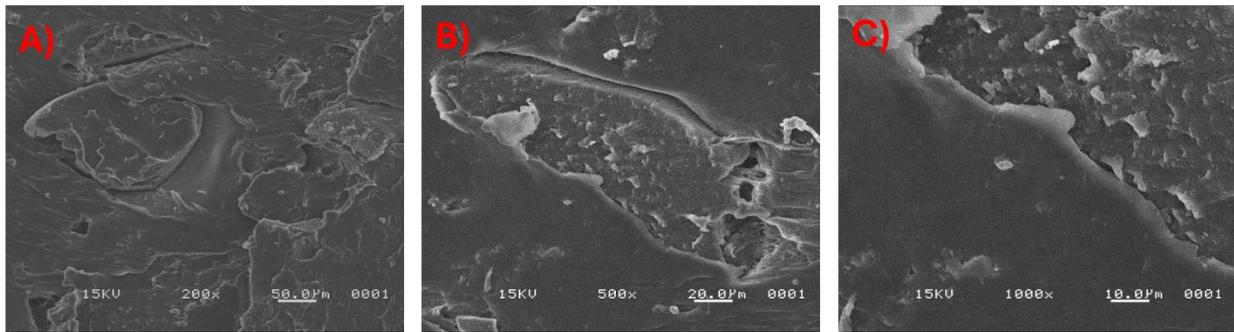


Figura 76. Fractografía SEM de la mezcla PP-co-PE/GTR ST 30% a diferentes magnificaciones; A) 200x, B) 500x y C)1000x.

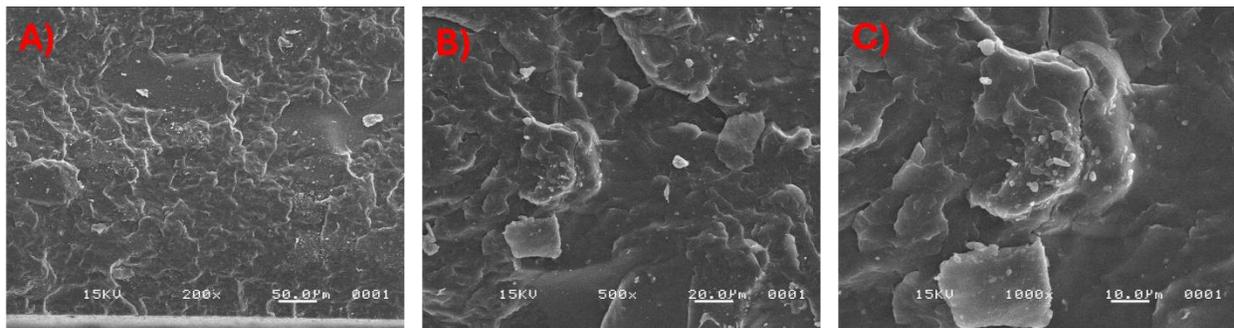


Figura 77. Fractografía SEM de la mezcla PP-co-PE/GTR LCA 30% a diferentes magnificaciones; A) 200x, B) 500x y C)1000x.

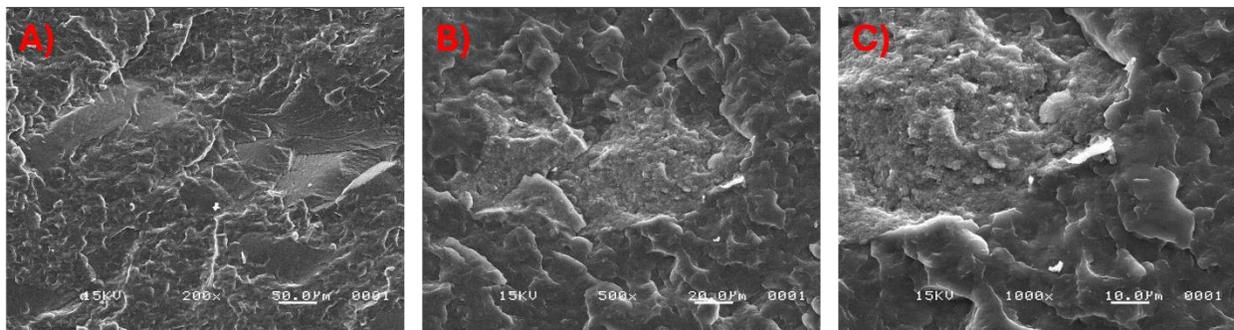


Figura 78. Fractografía SEM de la mezcla PP-co-PE/GTR MW 180 S/A 30% a diferentes magnificaciones; A) 200x, B) 500x y C)1000x.

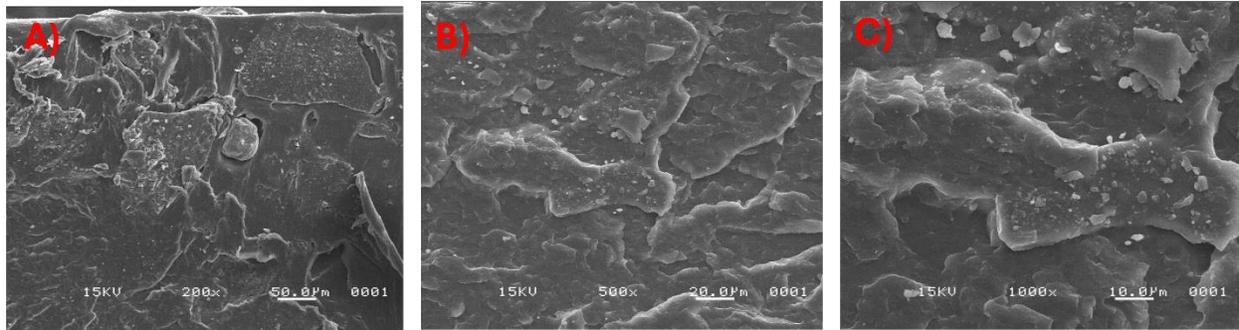


Figura 79. Fractografía SEM de la mezcla PP-co-PE/GTR DOH 180/6 30% a diferentes magnificaciones; A) 200x, B) 500x y C) 1000x.

7.2.5.2.1. Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Con el objetivo de identificar la fase continua de la dispersa se empleó análisis químico cualitativo elemental en la muestra GTR MW 180 S/A 30%.

En la Figura 80 se muestran los espectros de energía dispersiva de rayos X realizados en dos zonas, en la zona A se encuentra una partícula de hule tratado con microondas para la cual el análisis químico arrojó señales en las cuales se identificaron elementos tales como carbono y oxígeno, provenientes principalmente de la fase polimérica, silicio y zinc posiblemente de cargas empleadas en la fabricación de las llantas y azufre en una concentración de 1.61% aprox. Esta partícula se encontraba embebida en la zona B perteneciente a la matriz polimérica, la zona B mostró dos elementos en su composición carbono y oxígeno.

Además de la identificación de los componentes de los hules, también se analizaron las partículas de hule en la probeta de la mezcla GTR DOH 180/6 30% (Figura 81) con el objetivo de evaluar diferencias con la muestra tratada únicamente con microondas. En el análisis elemental se encontró una composición similar con la muestra MW 180 S/A 30%, no obstante, se halló una reducción en la concentración de azufre con un valor de 0.93%. Cabe resaltar que estos valores son semicuantitativos ya que varían de acuerdo con la zona en la que se realice el escaneo, a pesar de ello ofrece un panorama general útil de la composición de las muestras. Evaluando la interfase de esta partícula, se encontraron señales relacionadas con la posible presencia de nitrógeno residual atribuible al tratamiento con HDA empleado en estas muestras. Sin embargo, no fue posible establecer un análisis semicuantitativo ya que, debido a la baja concentración, la señal

asociada con el oro del recubrimiento contribuía al valor de la concentración de nitrógeno al momento de realizar el análisis.

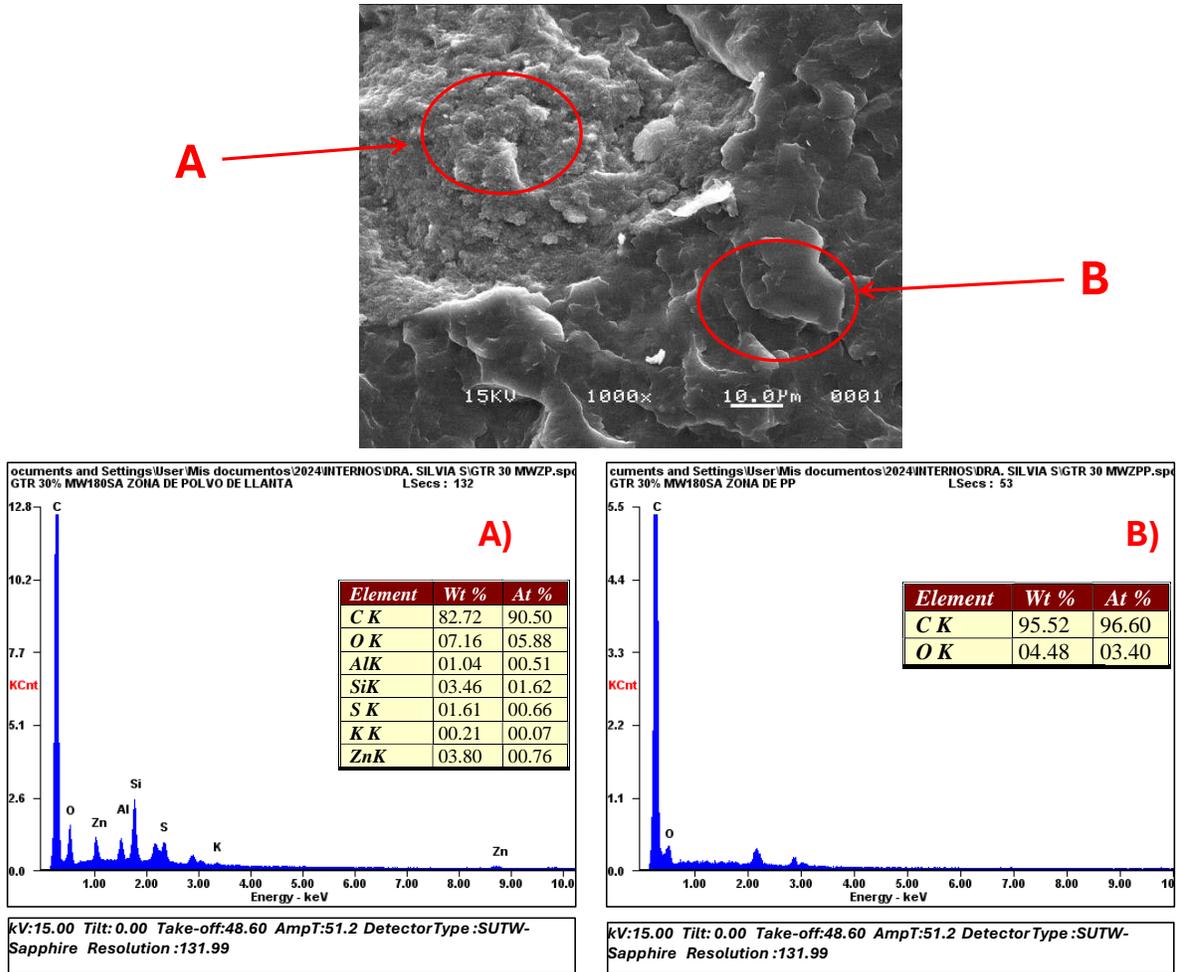


Figura 80. Análisis elemental en diferentes zonas de la mezcla MW 180 S/A 30%. A) Fase dispersa de hule, B) Matriz polimérica PP-co-PE.

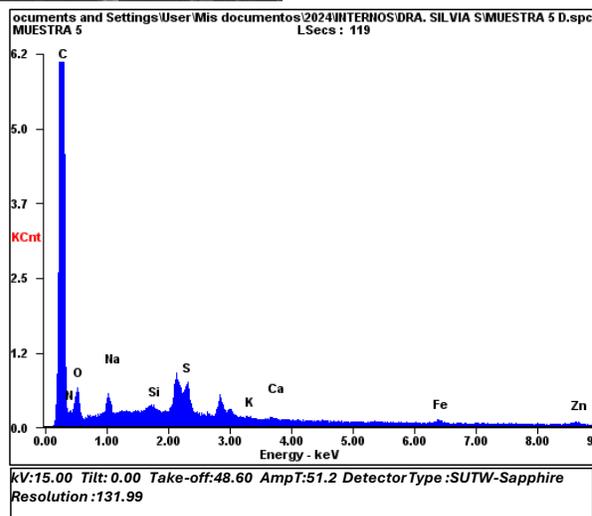
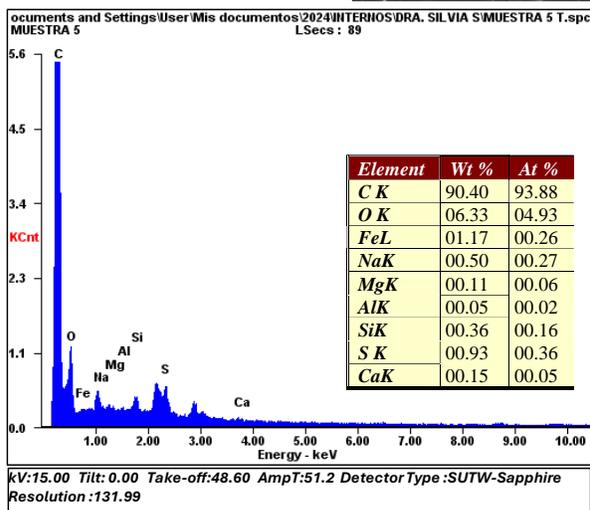
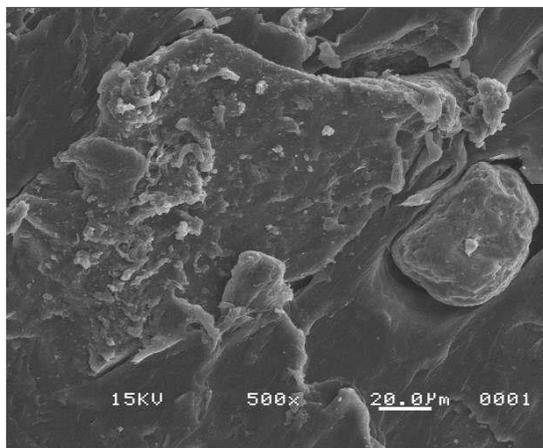


Figura 81. Análisis elemental en diferentes zonas de la mezcla DOH 180/6 30%

8. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se demostró que es posible la devulcanización de polvo de llanta (GTR) empleando radiación de microondas y hexadecilamina como agente devulcanizante, obteniendo hasta un 67.4% de devulcanización. Con la caracterización química de los polvos fue posible estudiar la reorganización de los enlaces de azufre para la formación de sulfóxidos y cambios estructurales en los polímeros a través del análisis FTIR, así mismo técnicas fisicoquímicas como el contenido en fracción soluble y la densidad de entrecruzamiento permitieron establecer una relación entre los tratamientos de devulcanización y cambios en la red entrecruzada de los polímeros, finalmente, con el estudio de las propiedades térmicas a través del DSC fue posible observar una mayor movilidad de las cadenas poliméricas en las muestras tratadas. Esto llevó a la conclusión de que las mejores propiedades son obtenidas a partir de reacciones realizadas a una temperatura de 180°C y empleando 1-Octadeceno como disolvente de reacción. De este estudio surgen dos propuestas de condiciones de tratamiento para la devulcanización del polvo; las muestras B.OD2 180°C LCA y M14 DOH 180/6 LCA.

La integración polvos de llanta en una matriz de PP-co-PE es factible y mejorable con la integración de hules modificados ya que como pudo apreciarse en el análisis térmico la adición de estos mejora la estabilidad térmica de las mezclas. Además, los estudios mecánicos y reológicos mostraron una mejor resistencia a la ruptura, así como disminución en la viscosidad de las mezclas, siendo estas dos características indicativo de una mejor interacción entre las cargas y la matriz polimérica, estas observaciones fueron confirmadas con el estudio morfológico a través de las microscopías óptica y electrónica (SEM) las cuales mostraron interfases difusas, ausencia de vacancias en la superficie y trazas de nitrógeno para la muestra con aminas. Sin embargo, la técnica de procesado por la que se obtuvieron las mezclas podría no ser la más favorable para aprovechar las propiedades que ofrecen los hules modificados, ya que esta no permitió la obtención de módulos de Young y porcentajes de elongación más altos, sin embargo, las aplicaciones de los compuestos obtenidos podrían ser útiles para diversos sectores en las cuales las prestaciones mecánicas sean intermedias. Como en el caso, de las muestras con cargas al 10%, las cuales fueron seleccionadas para futuros trabajos en procesos de inyección.

De acuerdo con la hipótesis planteada, esta se cumplió en lo que respecta a la obtención de polvos de llanta devulcanizados, mientras que para las mezclas dicha hipótesis no se cumplió totalmente, ya que si bien mejoró la interacción GTR/PP-PE, no todas las propiedades mecánicas se vieron favorecidas.

9. TRABAJO A FUTURO

A continuación, se presentan algunas propuestas de trabajo cuyo desarrollo contribuiría al complemento y enriquecimiento de este proyecto:

- Realizar un estudio que permita encontrar las condiciones ideales devulcanización en un reactor de mayor escala.
- Estudiar los efectos de la incorporación de los polvos modificados en matrices elastoméricas vulcanizables.
- Evaluar la obtención de mezclas poliméricas mediante diferentes condiciones y métodos de procesado.
- Realizar la caracterización química, fisicoquímica y morfológica de GTRs devulcanizados en medios polares de reacción.
- Complementar la caracterización de proyectos futuros a través de técnicas tales como espectroscopía ramman y XPS.

10. ANEXOS.

Anexo 1. Gráficos restantes del ensayo de tensión-elongación.

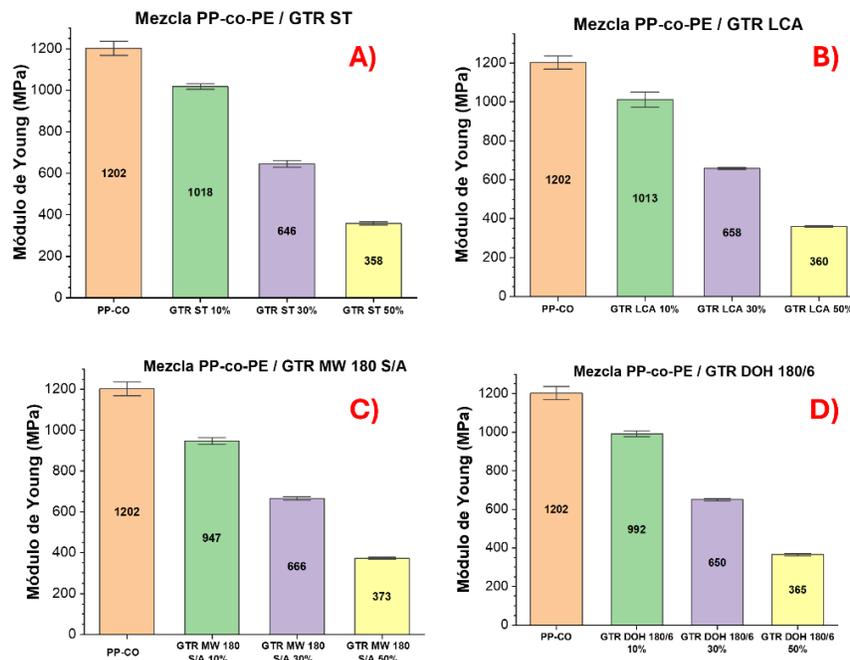


Figura 82. Resultados del módulo de tensión de las mezclas de PP-co-PE con GTR. A) GTR ST, B) GTR LCA, C) GTR MW 180 S/A y C) GTR DOH 180/6.

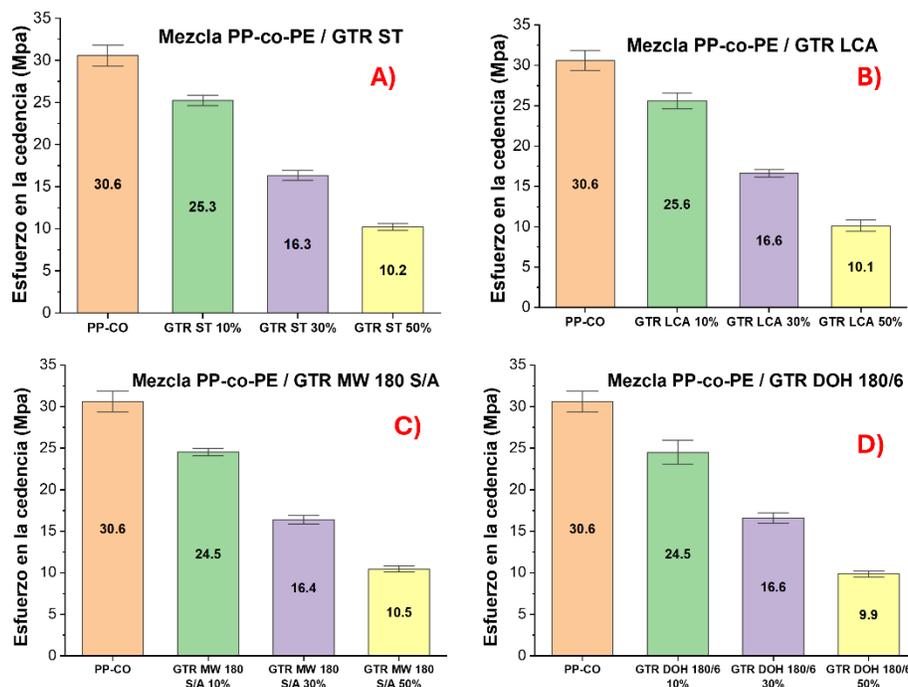


Figura 83. Resultados del esfuerzo en la cedencia de las mezclas de PP-co-PE con GTR. A) GTR ST, B) GTR LCA, C) GTR MW 180 S/A y C) GTR DOH 180/6.

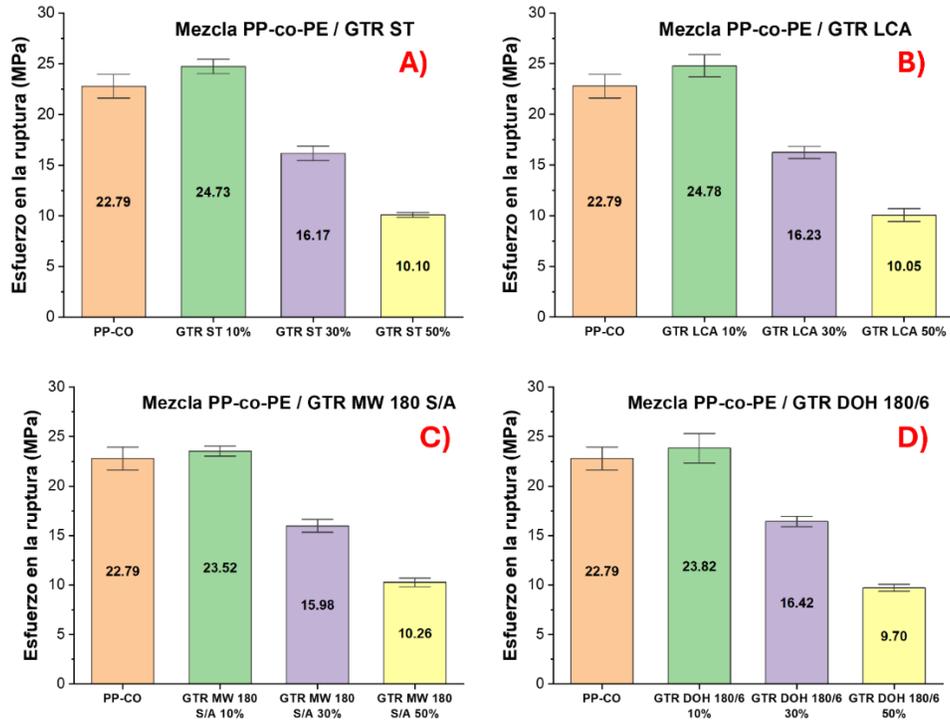


Figura 84. Resultados del esfuerzo en la cedencia de las mezclas de PP-co-PE con GTR. A) GTR ST, B) GTR LCA, C) GTR MW 180 S/A y C) GTR DOH 180/6.

Anexo 2. Gráfico de barras, resultados del MIF por mezcla.

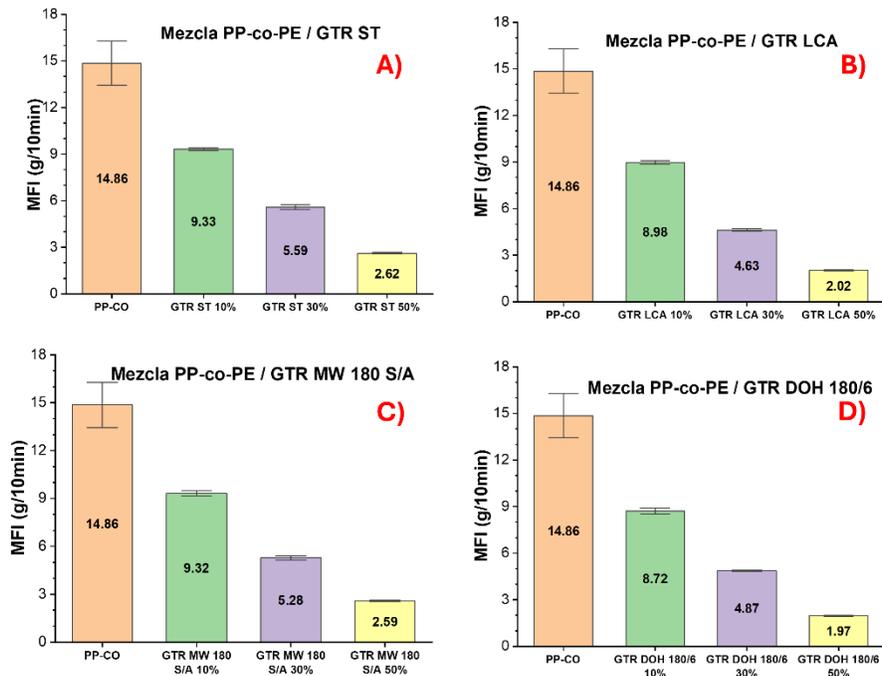


Figura 85. Valores promedio del MFI de las mezclas de PP-co-PE con GTR. A) GTR ST, B) GTR LCA, C) GTR MW 180 S/A y C) GTR DOH 180/6.

11. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] T. Wangs, “Analysis on Tyre Wear Modelling and Simulations”, KTH ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY SCHOOL OF ENGINEERING SCIENCES, Stockholm, Sweden, 2017. Consultado: el 1 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn%3Anbn%3Ase%3Akh%3Adiva-271256>
- [2] Z. Xiao, A. Pramanik, A. K. Basak, C. Prakash, y S. Shankar, “Material recovery and recycling of waste tyres-A review”, el 1 de septiembre de 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.clema.2022.100115.
- [3] N. F. Medina, R. Garcia, I. Hajirasouliha, K. Pilakoutas, M. Guadagnini, y S. Raffoul, “Composites with recycled rubber aggregates: Properties and opportunities in construction”, *Constr Build Mater*, vol. 188, pp. 884–897, nov. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.069.
- [4] A. Fazli y D. Rodrigue, “Recycling waste tires into ground tire rubber (Gtr)/rubber compounds: A review”, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/jcs4030103.
- [5] B. Adhikari, “Reclamation and recycling of waste rubber”, *Prog Polym Sci*, vol. 25, núm. 7, pp. 909–948, sep. 2000, doi: 10.1016/S0079-6700(00)00020-4.
- [6] M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, y A. Balas, “Progress in used tyres management in the European Union: A review”, *Waste Management*, vol. 32, núm. 10, pp. 1742–1751, oct. 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.05.010.
- [7] M. L. Uriarte-Miranda, S. O. Caballero-Morales, J. L. Martinez-Flores, P. Cano-Olivos, y A. A. Akulova, “Reverse logistic strategy for the management of tire waste in Mexico and Russia: Review and conceptual model”, *Sustainability (Switzerland)*, vol. 10, núm. 10, sep. 2018, doi: 10.3390/su10103398.
- [8] Chanda. Manas, *Plastics Technology Handbook, Fifth Edition*, Fifth. CRC Press, 2017. doi: 10.1201/9781315155876.
- [9] A. Fazli y D. Rodrigue, “Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers”, *Materials*, vol. 13, núm. 3, p. 782, feb. 2020, doi: 10.3390/ma13030782.
- [10] F. D. B. de Sousa, C. H. Scuracchio, G. H. Hu, y S. Hoppe, “Devulcanization of waste tire rubber by microwaves”, *Polym Degrad Stab*, vol. 138, pp. 169–181, abr. 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.03.008.
- [11] V. L. Shulman, “Tyre Recycling”, en *Waste: A Handbook for Management*, Elsevier, 2011, pp. 297–320. doi: 10.1016/B978-0-12-381475-3.10021-X.
- [12] S. Ramarad, M. Khalid, C. T. Ratnam, A. L. Chuah, y W. Rashmi, “Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future”, el 1 de julio de 2015, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.004.

- [13] J. Karger-Kocsis, L. Mészáros, y T. Bárány, “Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers”, enero de 2013. doi: 10.1007/s10853-012-6564-2.
- [14] S. K. (Sadhan K. De, A. I. Isayev, y Klementina. Khait, *Rubber recycling*. Taylor & Francis/CRC Press, 2005.
- [15] Q. Wang, Z. Huang, y Z. Liu, “Overview of High-Value Reuse and Grinding at Sub-Zero Temperature of Scrap Rubber Tires”, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 472, núm. 1, p. 012071, feb. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/472/1/012071.
- [16] T. Weber, A. Zanchet, R. N. Brandalise, J. S. Crespo, y R. C. R. Nunes, “Grinding and Characterization of Scrap Rubbers Powders”, *Journal of Elastomers & Plastics*, vol. 40, núm. 2, pp. 147–159, abr. 2008, doi: 10.1177/0095244307082487.
- [17] L. Bockstal, T. Berchem, Q. Schmetz, y A. Richel, “Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review”, el 1 de noviembre de 2019, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.07.049.
- [18] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, y P. J. Pigram, “Adhesion of polymers”, *Prog Polym Sci*, vol. 34, núm. 9, pp. 948–968, sep. 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007.
- [19] C. Jacob y S. De, “Powdered Rubber Waste in Rubber Compounds”, en *Rubber Recycling*, CRC Press, 2005, p. 514. doi: 10.1201/9780203499337.ch6.
- [20] J. Shi *et al.*, “Structure and performance of reclaimed rubber obtained by different methods”, *J Appl Polym Sci*, vol. 129, núm. 3, pp. 999–1007, ago. 2013, doi: 10.1002/app.38727.
- [21] M. Myhre, S. Saiwari, W. Dierkes, y J. Noordermeer, “RUBBER RECYCLING: CHEMISTRY, PROCESSING, AND APPLICATIONS”, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 85, núm. 3, pp. 408–449, sep. 2012, doi: 10.5254/rct.12.87973.
- [22] L. Asaro, M. Gratton, S. Seghar, y N. Aït Hocine, “Recycling of rubber wastes by devulcanization”, *Resour Conserv Recycl*, vol. 133, pp. 250–262, jun. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.02.016.
- [23] M. Luo, X. Liao, S. Liao, y Y. Zhao, “Review on the broken three-dimensional network modification methods of waste rubber powder”, en *Advanced Materials Research*, 2012, pp. 181–186. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.554-556.181.
- [24] S. O. Movahed, A. Ansarifar, y S. Estagy, “Review of the reclaiming of rubberwaste and recent work on the recycling of ethylene-propylene-diene rubberwaste”, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 89, núm. 1, pp. 54–78, mar. 2016, doi: 10.5254/rct.15.84850.
- [25] D. W. Edwards, B. Danon, P. van der Gryp, y J. F. Görgens, “Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and

- mechanochemical devulcanization processes”, *J Appl Polym Sci*, vol. 133, núm. 37, oct. 2016, doi: 10.1002/app.43932.
- [26] A. I. Isayev, “Recycling of Rubbers”, en *Science and Technology of Rubber*, Elsevier, 2005, pp. 663–701. doi: 10.1016/B978-012464786-2/50018-3.
- [27] K. Aoudia, S. Azem, N. Aït Hocine, M. Gratton, V. Pettarin, y S. Seghar, “Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin”, *Waste Management*, vol. 60, pp. 471–481, feb. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.10.051.
- [28] D. S. Novotny, R. L. Marsh, y F. C. Masters, “United States Patent (19) Novotny et al. (54) MICROWAVE DEVULCANIZATION OF RUBBER”. Consultado: el 15 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/US4104205A/en>
- [29] F. D. B. de Sousa y C. H. Scuracchio, “The Role of Carbon Black on Devulcanization of Natural Rubber by Microwaves”, *Materials Research*, vol. 18, núm. 4, pp. 791–797, ago. 2015, doi: 10.1590/1516-1439.004915.
- [30] O. Buitrago-Suescún y R. Britto, “Devulcanization of ground tire rubber: thermo-oxidation followed by microwave exposure in the presence of devulcanizing agent”, *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 29, núm. 7, pp. 553–567, jul. 2020, doi: 10.1007/s13726-020-00818-4.
- [31] M. G. Aboelkheir, J. G. Lima Junior, R. D. Toledo Filho, F. G. Souza Junior, y C. Y. dos Santos Siqueira, “Thermo-oxidative degradation of vulcanized SBR: A comparison between ultraviolet (UV) and microwave as recovery techniques”, *Journal of Polymer Research*, vol. 28, núm. 4, abr. 2021, doi: 10.1007/s10965-021-02497-y.
- [32] D. Á. Simon, D. Purityi, P. Tamás-Bényei, y T. Bárány, “Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds”, *J Appl Polym Sci*, vol. 137, núm. 6, feb. 2020, doi: 10.1002/app.48351.
- [33] M. Khavarnia y S. O. Movahed, “Butyl rubber reclamation by combined microwave radiation and chemical reagents”, *J Appl Polym Sci*, vol. 133, núm. 17, may 2016, doi: 10.1002/app.43363.
- [34] S. Saiwari, “Post-consumer tires back into new tires : de-vulcanization and re-utilization of passenger car tires”, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2013. doi: 10.3990/1.9789036535410.
- [35] H. Ramezani *et al.*, “Green and sustainable devulcanization of ground tire rubber using choline chloride-urea deep eutectic solvent”, *RSC Sustainability*, vol. 2, núm. 8, pp. 2295–2311, jun. 2024, doi: 10.1039/d4su00079j.

- [36] B. Saville y A. A. Watson, "Structural Characterization of Sulfur-Vulcanized Rubber Networks", *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 40, núm. 1, pp. 100–148, mar. 1967, doi: 10.5254/1.3539039.
- [37] P. A. Mello, J. S. Barin, y R. A. Guarnieri, "Microwave Heating", en *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Analysis*, Elsevier, 2014, pp. 59–75. doi: 10.1016/B978-0-444-59420-4.00002-7.
- [38] A. Das y B. K. Banik, "Foundational principles of microwave chemistry", en *Microwaves in Chemistry Applications*, Elsevier, 2021, pp. 3–26. doi: 10.1016/B978-0-12-822895-1.00005-9.
- [39] K. K. Rana y S. Rana, "Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications", *OAlib*, vol. 01, núm. 06, pp. 1–20, 2014, doi: 10.4236/oalib.1100686.
- [40] J. Wojnarowicz, T. Chudoba, y W. Lojkowski, "A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies", *Nanomaterials*, vol. 10, núm. 6, p. 1086, may 2020, doi: 10.3390/nano10061086.
- [41] E. Gabano y M. Ravera, "Microwave-Assisted Synthesis: Can Transition Metal Complexes Take Advantage of This 'Green' Method?", *Molecules*, vol. 27, núm. 13, p. 4249, jun. 2022, doi: 10.3390/molecules27134249.
- [42] J. M. Kremsner y A. Stadler, *A Chemist's Guide to Microwave Synthesis Basics, Equipment & Application Examples*, First. Austria: Anton Paar GmbH, 2013. [En línea]. Disponible en: www.anton-paar.com
- [43] A.C.S, "Author Guidelines for The Journal of Organic Chemistry.", jun. 2024. Consultado: el 7 de agosto de 2024. [En línea]. Disponible en: https://researcher-resources.acs.org/publish/author_guidelines?coden=jocceah
- [44] A. Dorigato, D. Rigotti, y G. Fredi, "Recent advances in the devulcanization technologies of industrially relevant sulfur-vulcanized elastomers", el 1 de julio de 2023, *KeAi Communications Co.* doi: 10.1016/j.aiepr.2022.11.003.
- [45] H. Ismail, M. Awang, y M. A. Hazizan, "Effect of waste tire dust (WTD) size on the mechanical and morphological properties of polypropylene/waste tire dust (PP/WTD) blends", *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 45, núm. 4, pp. 463–468, 2006, doi: 10.1080/03602550600553739.
- [46] S. H. Lee, Z. X. Zhang, D. Xu, D. Chung, G. J. Oh, y J. K. Kim, "Dynamic reaction involving surface modified waste ground rubber tire powder/polypropylene", *Polym Eng Sci*, vol. 49, núm. 1, pp. 168–176, 2009, doi: 10.1002/pen.21236.
- [47] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, y D. L. Bryce, "SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS", 2015.

- [48] G. Ramer y B. Lendl, "Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy", en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, 2013. doi: 10.1002/9780470027318.a9287.
- [49] A. Bieberle-Hütter, A. C. Bronneberg, K. George, y M. C. M. van de Sanden, "Operando attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy for water splitting", *J Phys D Appl Phys*, vol. 54, núm. 13, p. 133001, abr. 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abd435.
- [50] H. Kaur, B. Rana, D. Tomar, S. Kaur, y K. C. Jena, "Fundamentals of ATR-FTIR Spectroscopy and Its Role for Probing In-Situ Molecular-Level Interactions", en *Progress in Optical Science and Photonics*, vol. 13, Springer, 2021, pp. 3–37. doi: 10.1007/978-981-33-6084-6_1.
- [51] M. Blum y H. John, "Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)", *Drug Test Anal*, vol. 4, núm. 3–4, pp. 298–302, mar. 2012, doi: 10.1002/dta.374.
- [52] "Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics 1", doi: 10.1520/D2765-16.
- [53] "Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density 1", doi: 10.1520/D6814-02R13.
- [54] D. Á. Simon y T. Bárány, "Microwave Devulcanization of Ground Tire Rubber and Its Improved Utilization in Natural Rubber Compounds", *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 11, núm. 5, pp. 1797–1808, feb. 2023, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c05984.
- [55] R. B. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher, y A. Riga, "Thermogravimetric Analysis (TGA)", en *Thermal Analysis of Polymers*, Wiley, 2009, pp. 241–317. doi: 10.1002/9780470423837.ch3.
- [56] J. D. Menczel, L. Judovits, R. B. Prime, H. E. Bair, M. Reading, y S. Swier, "Differential Scanning Calorimetry (DSC)", en *Thermal Analysis of Polymers*, Wiley, 2009, pp. 7–239. doi: 10.1002/9780470423837.ch2.
- [57] F. W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*. Wiley, 1984.
- [58] R. E. Wetton, "Thermomechanical Methods", en *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 1, Elsevier, 1998, pp. 363–399. doi: 10.1016/S1573-4374(98)80009-5.
- [59] A. V. Girão, G. Caputo, y M. C. Ferro, "Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)", *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 153–168, 2017, doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.002.

- [60] D. Roylance, "STRESS-STRAIN CURVES", 2001. [En línea]. Disponible en: <http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-11-mechanics-of-materials-fall-1999/modules/>
- [61] R. Dewi, N. Sylvia, Zulnazri, y M. Riza, "Melt flow Index (MFI) analysis of sago based thermoplastic starch blend with polypropylene and polyethylene", *Mater Today Proc*, vol. 87, pp. 396–400, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.04.173.
- [62] "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer 1", doi: 10.1520/D1238-13.
- [63] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, y J. R. Vyvyan, "INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY", 2013. [En línea]. Disponible en: <https://theSpectroscopy.Com>
- [64] "Polymer Data Handbook", 1999. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/334042104>
- [65] P. S. Garcia, F. D. B. de Sousa, J. A. de Lima, S. A. Cruz, y C. H. Scuracchio, "Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times", *Express Polym Lett*, vol. 9, núm. 11, pp. 1015–1026, nov. 2015, doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.91.
- [66] A. R. Tripathy, J. E. Morin, D. E. Williams, S. J. Eyles, y R. J. Farris, "A novel approach to improving the mechanical properties in recycled vulcanized natural rubber and its mechanism", *Macromolecules*, vol. 35, núm. 12, pp. 4616–4627, jun. 2002, doi: 10.1021/ma012110b.
- [67] X. Zhang, C. Lu, y M. Liang, "Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber", *Journal of Polymer Research*, vol. 16, núm. 4, pp. 411–419, jul. 2009, doi: 10.1007/s10965-008-9243-x.
- [68] M. Stols, "The synthesis of new types of lead and zinc soaps: A source of information for the study of oil paint degradation", 2014. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/321331984>
- [69] X. Colom, F. Carrillo, y J. Cañavate, "Composites reinforced with reused tyres: Surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility", *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 38, núm. 1, pp. 44–50, ene. 2007, doi: 10.1016/j.compositesa.2006.01.022.
- [70] X. Colom, A. Faliq, K. Formela, y J. Cañavate, "FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment", *Polym Test*, vol. 52, pp. 200–208, jul. 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.020.

- [71] R. Amna, H. Mittal, y S. M. Alhassan, "Sulfur Copolymers Used for the Removal of Heavy Metals From Wastewater", en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2024. doi: 10.1016/b978-0-323-95486-0.00013-2.
- [72] M. J. Fernández-Berridi, N. González, A. Mugica, y C. Bernicot, "Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR", *Thermochim Acta*, vol. 444, núm. 1, pp. 65–70, may 2006, doi: 10.1016/j.tca.2006.02.027.
- [73] E. L. K. Mui, V. K. C. Lee, W. H. Cheung, y G. McKay, "Kinetic Modeling of Waste Tire Carbonization", *Energy & Fuels*, vol. 22, núm. 3, pp. 1650–1657, may 2008, doi: 10.1021/ef700601g.
- [74] F. D. B. De Sousa y H. L. Ornaghi Júnior, "From devulcanization of ground tire rubber by microwaves to revulcanization: A revulcanization kinetic approach using a simple prediction model", *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, núm. 43, pp. 16304–16319, nov. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c05996.
- [75] "NR: Natural rubber - NETZSCH Analyzing & Testing". Consultado: el 2 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://analyzing-testing.netzsch.com/es/polymers-netzsch-com/elastomers/nr-natural-rubber>
- [76] J. T. Sakdapipanich y P. Rojruthai, "Molecular Structure of Natural Rubber and Its Characteristics Based on Recent Evidence". [En línea]. Disponible en: www.intechopen.com
- [77] R. J. Young y P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*. Boca Ratón: CRC Press, 2011. doi: 10.1201/9781439894156.
- [78] "SBR: Styrene-butadiene rubber - NETZSCH Analyzing & Testing". Consultado: el 2 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://analyzing-testing.netzsch.com/es/polymers-netzsch-com/elastomers/sbr-styrene-butadiene-rubber>
- [79] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*. Wiley, 2005. doi: 10.1002/0471757128.
- [80] E. H. Hernández *et al.*, "Sulfuric acid treatment of ground tire rubber and its effect on the mechanical and thermal properties of polypropylene composites", *J Appl Polym Sci*, vol. 134, núm. 21, jun. 2017, doi: 10.1002/app.44864.
- [81] "Carbon Black Analysis using FT-IR with Germanium and Diamond ATR". Consultado: el 11 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/AN50829-E-0312M-H_Carbon-Black-FTIR.pdf

- [82] E. Jakab y M. Omastová, “Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites”, en *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, 2005, pp. 204–214. doi: 10.1016/j.jaap.2005.02.001.
- [83] N. Roy Choudhury, T. Chaki, y A. K. Bhowmick, “THERMAL CHARACTERIZATION OF THERMOPLASTIC ELASTOMERIC NATURAL RUBBER-POLYPROPYLENE BLENDS”.
- [84] R. Fan, Y. Zhang, C. Huang, Y. Zhang, Y. Fan, y K. Sun, “Effect of crosslink structures on dynamic mechanical properties of natural rubber vulcanizates under different aging conditions”, *J Appl Polym Sci*, vol. 81, núm. 3, pp. 710–718, 2001, doi: 10.1002/app.1488.
- [85] G. D’escamard, C. De Rosa, y F. Auriemma, “Predicting the glass transition temperature as function of crosslink density and polymer interactions in rubber compounds”, en *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., may 2016. doi: 10.1063/1.4949751.
- [86] R. Liang Fan, Y. Zhang, F. Li, Y. X. Zhang, K. Sun, y Y. Zhong Fan, “Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates”, 2001. [En línea]. Disponible en: www.elsevier.com/locate/polytest
- [87] Z. Lei, W. Xing, J. Wu, G. Huang, X. Wang, y L. Zhao, “The proper glass transition temperature of amorphous polymers on dynamic mechanical spectra”, *J Therm Anal Calorim*, vol. 116, núm. 1, pp. 447–453, abr. 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3526-0.
- [88] M. Razavi-Nouri, “Thermal and Dynamic Mechanical Properties of a Polypropylene Random Copolymer polypropylene random”. Consultado: el 11 de septiembre de 2024. [En línea]. Disponible en: www.SID.ir
- [89] A. N. Gent y S. Madan, “Plastic Yielding of Partially Crystalline Polymers”.
- [90] J. Olhagaray, F. Dinzart, V. Bouchart, y P. Lipinski, “Thermomechanical analysis and optimization of thermoplastic elastomer made of polypropylene and waste tire rubber”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 27, núm. 7, pp. 958–976, 2014, doi: 10.1177/0892705712461515.
- [91] Y. Lu *et al.*, “Effect of interfacial enhancing on morphology, mechanical, and rheological properties of polypropylene-ground tire rubber powder blends”, *J Appl Polym Sci*, vol. 134, núm. 40, oct. 2017, doi: 10.1002/app.45354.
- [92] “Delamination-dominated failures in polymer composites”, en *Failure Analysis and Fractography of Polymer Composites*, Elsevier, 2009, pp. 164–237. doi: 10.1533/9781845696818.164.