

# Modelo de Deconvolución para la Cuantificación de los Componentes del Caucho Vulcanizado Presente en los Neumáticos Fuera de Uso

Meza I.\*; De la Torre E.\*

\*Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador  
e-mail: isaac.mezat@epn.edu.ec

---

**Resumen:** Se efectuaron ensayos termogravimétricos a distintas velocidades de calentamiento y con diferentes tamaños de partícula con el objeto determinar los parámetros cinéticos y la composición del caucho de llantas. Se determinó que existen tres zonas de degradación entre 146-549 °C en las cuales se descomponen los distintos componentes de forma independiente e irreversible. Se encontró que el componente más resistente a la degradación fue el caucho sintético, seguido del caucho natural y como componente más volátil los plastificantes y aditivos, manifestando energías de activación de 135.4, 123.9 y 47.7 KJ mol<sup>-1</sup> respectivamente. El modelo de deconvolución empleado, determinó que el caucho sintético se encuentra en mayor proporción con un 60.8 %, seguido por el caucho natural con un 32.8 % y por último los plastificantes y aditivos comprenden un 6.1 %.

**Palabras clave:** Neumáticos fuera de uso (NFU's), deconvolución, pirólisis, caucho natural, caucho sintético.

**Abstract:** Thermogravimetric tests were conducted under different heating rates and particle sizes in order to determine the kinetic parameters and the rubber tire composition. Three stages of degradation between 146-549 °C were found, in which components decompose in an independently and irreversible way. Synthetic rubber is the toughest component to be degraded, followed by natural rubber; plasticizer and additives were found as the most volatile components. The mentioned materials have the following activation energies: 135.4, 123.9 and 47.7kJmol<sup>-1</sup>, respectively. The employed deconvolution model determined that tires are mainly composed of synthetic rubber in a greater proportion with 60.8%, followed by natural rubber with 32.8 % and finally plasticizers and additives with 6.1 %.

**Keywords:** End Life tires (ELTs), deconvolution, pyrolysis, natural rubber (NR), synthetic rubber.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Se estima que alrededor de 250 millones de coches y camiones se desechan cada año en la Unión Europea, lo que representa alrededor de 2.6 millones de toneladas de neumáticos. Cantidades comparables son generadas en Europa del Este, América del Norte, América Latina, Asia y el Medio Oriente. Por lo tanto, se calcula que en todo el mundo, más de mil millones de neumáticos de desecho se generan anualmente [6, 14].

La acumulación de neumáticos usados en un campo abierto resulta en un desperdicio de un valioso recurso energético, además de un potencial riesgo para la salud, puesto que son un medio propicio para la proliferación de plagas que transmiten enfermedades tropicales tales como dengue, paludismo, etc.; así como, un peligro latente por la posibilidad de que se produzca un incendio de grandes proporciones [1, 4].

Varias soluciones para reducir la disposición final en vertederos se han desarrollado. Prácticas de reciclaje de neumáticos, tales como el recauchutado, molienda y el uso de neumáticos como aditivo para las pistas deportivas o carreteras de asfalto son algunos de los tratamientos que se realizan actualmente. Sin embargo, todos ellos tienen desventajas significativas o limitaciones.

El poder calorífico de los neumáticos oscila entre 28-37 MJ/kg, valor comparable al que presentan ciertos carbones de alto rango, por lo que procesos térmicos, como la combustión, pirólisis y gasificación han sido considerados como métodos alternos para la recuperación de energía y materias primas a partir de llantas de desecho [1].

Varios estudios han demostrado de igual manera que el residuo sólido producto de la pirólisis de los NFU's, puede tener aplicaciones, tales como precursor de carbón activado. Debido a su importante contenido de carbono [7]

## 2. MODELIZACIÓN MATEMÁTICA DEL PROCESO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

Aunque varios estudios fundamentales sobre la pirólisis de llantas de desecho se han realizado en los últimos años, los mecanismos implicados en el proceso de pirólisis aún no se entienden completamente. Modelar la cinética del proceso de degradación térmica de los neumáticos puede proporcionar una visión de los mecanismos responsables de la pirólisis de neumáticos y predecir posibles dificultades en un reactor de pirólisis [8]. El hecho de que la pirólisis de es un fenómeno multietapa y multicomponente está ampliamente aceptado [14].

El modelado de la pirólisis de los neumáticos depende casi exclusivamente de los datos de TGA (análisis termogravimétrico) y DTG, donde se usan las ecuaciones del modelo para la deconvolución de los picos en los termogramas [3]. Un gran número de modelos cinéticos se han desarrollado para el estudio de mecanismo de pirólisis y parámetros cinéticos [10].

La mayoría de modelos de pirólisis asumen una velocidad de reacción limitada por la reacción química y no consideran las limitaciones de transferencia de masa y de calor en un reactor. Por lo tanto, la velocidad de reacción se describe mediante la siguiente ecuación:

$$r = kC^n \quad (1)$$

Donde:

$r$	Velocidad de reacción
$k$	Constante de reacción
$C$	Concentración másica
$n$	Orden de la reacción

Referencia [16], afirma que para hacer uso de este modelo matemático, se debe tomar en cuenta que:

- Los componentes mayoritarios como plastificantes, caucho natural y cauchos sintéticos, se descomponen térmicamente de forma independiente, sin interacciones entre ellos.
- Cada reacción de descomposición sigue un solo mecanismo y es irreversible.
- Solo los datos de la curva DTG son necesarios para estimar la composición inicial del neumático, así como la velocidad de volatilización de cada componente, además de sus parámetros cinéticos

### 2.1 Modelo cinético para la deconvolución de los componentes de un NFU's

El modelo que se explica a continuación es una transcripción de un modelo previamente desarrollado [16]. La ecuación general que expresa la velocidad de descomposición o degradación térmica de los NFU's es descrita como:

$$\frac{dW_a}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dW_i}{dt} = -\sum_{i=1}^n k_i W_i \quad (2)$$

Donde  $W_a = W_t - W_\infty$  corresponde a la porción degradable del peso de llanta a cualquier tiempo;  $W_t$  al peso del caucho a cualquier tiempo;  $W_\infty$  corresponde al peso del carbón residual;  $W_i$  es el peso del componente degradable  $i$  a cualquier tiempo;  $k_i$  es la constante cinética correspondiente al componente  $i$ , cabe recalcar que  $W_a$  y  $dW_a/dt$ , pueden ser directamente obtenidos de las curvas TGA y DTG respectivamente.

Como se sabe el caucho está compuesto de varios componentes, y cada uno de ellos exhibe sus propios parámetros cinéticos característicos. Además, existen zonas de temperatura propias en las que reflejan la descomposición única de cada componente. La descripción cinética de las curvas TGA y DTG para  $n$  componentes se muestra a continuación:

$$\beta \frac{dW_a}{dT} = \beta \sum_{i=1}^n \frac{dW_i}{dT} = -\sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) W_i \quad (3)$$

Siendo  $\beta$  igual a la velocidad de calentamiento ( $dT/dt$ ). Se obtiene (4) dividiendo (3) para  $-W_a$ , y luego aplicando logaritmo natural a ambas partes:

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_a} \frac{dW_a}{dT}\right) = \ln\left\{\sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \frac{W_i}{W_a}\right\} \quad (4)$$

Se puede asumir que el caucho de los neumáticos está compuesto por dos compuestos mayoritarios, los cuales se descomponen con reacciones independientes y además poseen diferentes velocidades de degradación con respecto a la temperatura. El compuesto 1 ha sido considerado como más difícil de descomponer, sugiriendo su degradación a la zona de altas temperaturas. Se considera que en la zona de altas temperaturas solo se descompone el menos volátil (componente 1), debido a que el componente 2 para esta etapa ya está totalmente degradado. La región de temperaturas medias es responsable de la descomposición de ambos componentes, mientras que en la zona de bajas temperaturas se considera que solo el componente 2 se degrada. Para el caso de 2 componentes, (4) puede ser escrita como:

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_a} \frac{dW_a}{dT}\right) = \ln\left\{\begin{array}{l} A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \frac{W_1}{W_a} \\ + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \frac{W_2}{W_a} \end{array}\right\} \quad (5)$$

Para la zona de altas temperatura el contenido del componente 2 es despreciable por ende  $W_2 \approx 0$  y  $W_a = W_1$

Por lo cual (5) se reescribe:

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_1} \frac{dW_1}{dT}\right) = \ln(A_1) - \left(\frac{E_1}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (6)$$

Por otra parte la ecuación correspondiente a la zona de bajas temperaturas, la descomposición del componente 1 se considera despreciable comparándola con respecto al componente 2. Por ende se considera la tasa de descomposición despreciable  $dW_1/dT \approx 0$ .

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_2} \frac{dW_2}{dT}\right) = \ln(A_2) - \left(\frac{E_2}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (7)$$

Tomando el lado izquierdo de (5) y graficando versus el recíproco de la temperatura, dos líneas rectas pueden ser graficadas haciendo uso de (6) y (7), para las zonas de altas y bajas temperaturas respectivamente. La pendiente de la curva de alta temperatura permite obtener la energía de activación, mientras que la intersección con el Eje "y" arroja el valor del factor de frecuencia para el componente 1. Sin embargo, para poder obtener los parámetros cinéticos del segundo componente se requiere del cálculo de  $W_2$  y  $dW_2/dT$  ya que su obtención grafica no es posible a través de las curvas TGA y DTG.

La ecuación cinética del componente 1 puede ser descrito como:

$$-\beta \frac{dW_1}{dT} = -A_1 \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) W_1 \quad (8)$$

Integrando (8) se tiene:

$$\int_{W_{1,0}}^{W_1} \frac{dW_1}{W_1} = -\frac{A_1}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) dT \quad (9)$$

La ecuación (9) se resuelve aproximando el lado derecho de a:

$$-\frac{A_1}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) dT = -\frac{A_1 RT^2}{\beta E_1} \times \left[1 - \frac{2RT}{E_1} + 4\left(\frac{RT}{E_1}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (10)$$

Así,  $W_1$  es expresado como:

$$W_1 = W_{1,0} \exp\left\{ \begin{aligned} &-\frac{A_1 RT^2}{\beta E_1} \times \\ &\left[1 - \frac{2RT}{E_1} + 4\left(\frac{RT}{E_1}\right)^2\right] \times \\ &\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Sabiendo que  $W_1$  es igual a  $W_a$  a las altas temperaturas  $W_{1,0}$  se obtenido de:

$$W_{1,0} = W_a \exp\left\{ \begin{aligned} &-\frac{A_1 RT_h^2}{\beta E_1} \times \\ &\left[1 - \frac{2RT_h}{E_1} + 4\left(\frac{RT_h}{E_1}\right)^2\right] \times \\ &\exp\left(-\frac{E_1}{RT_h}\right) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

De la misma forma se puede proceder para obtener la velocidad de descomposición del componente 2, restado  $dW_1/dT$  de la curva de DTG  $dW_a/dT$  y considerar que  $W_2$  se calcula a través de la sustracción de  $W_1$  de  $W_a$ . Por tanto el peso inicial del segundo componente se enuncia como:

$$W_{2,0} = (W_a - W_1) \exp\left\{ \begin{aligned} &-\frac{A_2 RT_m^2}{\beta E_2} \times \\ &\left[1 - \frac{2RT_m}{E_2} + 4\left(\frac{RT_m}{E_2}\right)^2\right] \times \\ &\times \exp\left(-\frac{E_2}{RT_m}\right) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Donde  $T_m$  corresponde a la temperatura en la zona de temperaturas medias;  $W_2$  puede ser expresado de la siguiente manera:

$$W_2 = W_{2,0} \exp\left\{ \begin{aligned} &-\frac{A_2 RT^2}{\beta E_2} \times \left[1 - \frac{2RT}{E_2} + 4\left(\frac{RT}{E_2}\right)^2\right] \times \\ &\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se desarrollaron ensayos de termogravimetría para estudiar la influencia de la velocidad de calentamiento y el tamaño de partícula en el proceso de pirólisis. Así como, el desarrollo de un modelo matemático de deconvolución que permita cuantificar los componentes principales del caucho vulcanizado presente en los neumáticos de desecho.

#### 3.1 Caracterización de la materia prima y definición del método de reducción de tamaño de los NFU's

En la caracterización se analizaron las siguientes propiedades: densidad, contenidos de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo. El análisis elemental de los componentes químicos de los NFU's se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX Tescan con analizador de rayos X Quantax (Bruker)).

El método de reducción tamaño consistió en separar las partes del neumático con contenido metálico, de los flancos zona que posee una malla textil. El caucho presente en la sección lateral del neumático es aquel que se utilizó dentro de

este estudio. Durante esta fase se intentó dividir la llanta en fracción de menor tamaño con el uso de varios instrumentos (tijeras, cuchillas, etc.). Sin embargo, la amoladora fue la herramienta que mostró mejores resultados en el fraccionamiento de la llanta, posteriormente se siguió reduciendo de tamaño el material de forma manual hasta obtener un material de tamaño homogéneo de entre 2-3 cm.

### 3.2 Evaluación del comportamiento de los NFU's en el proceso de pirólisis y deconvolución de sus componentes.

Para el estudio cinético de la pirólisis y la deconvolución de los componentes presentes en las llantas de desecho, se empleó el método de termo-gravimetría haciendo uso de una termobalanza (Shimadzu TGA-50). Todos los ensayos se realizaron bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de gas de 50 mL/min y un peso aproximado de muestra de 18 mg.

Así mismo, para determinar la influencia del tamaño de partícula y la velocidad de calentamiento dentro del proceso de pirólisis; se trabajó con dos distintos tamaños de partícula (polvo < 1mm y trozos entre 2-5 mm) a tres diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 K/min).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de la materia prima

La Tabla 1 reporta los elementos químicos existentes en la muestra de caucho analizada. Este tipo de ensayo es semi-cuantitativo y realiza una lectura superficial dentro de toda la muestra.

Los resultados reflejaron un alto contenido de carbono del 92.2 %, porcentaje esperado, debido a que el caucho es una mezcla de polímeros, donde el carbono es elemento preponderante. Además es un valor comparable con los resultados obtenidos por varios autores, que proponen un contenido de carbono que oscila entre un 80 a 90 % del total [9, 11, 16, 17]. A pesar de que el análisis reportó valores similares a los bibliográficos, el contenido de hidrógeno no fue determinado dentro de la muestra, debido que el método empleado no permite cuantificar este tipo de elementos. Asimismo, cabe recalcar que el porcentaje no reportado dentro de este estudio podría corresponder al hidrógeno reportado en otros estudios.

En la Tabla 2 se observa que es un material con un alto contenido de material volátil, el cual posee un 33 % de material sólido del total del peso del caucho. Por otra parte su contenido de humedad es bastante bajo lo que demuestra que es un material con baja permeabilidad. El bajo contenido de cenizas presente en el residuo sólido permitió considerar a los neumáticos como una materia prima viable para la producción de carbón de alta pureza.

La densidad aparente fue calculada para un tamaño de partícula entre 2-3 cm., mientras que la densidad real se evaluó con caucho en polvo.

**Tabla 1.** Análisis químico de trozo de caucho de NFU's mediante MEB-EDX

Elemento	Contenido en peso (%)
Carbono	92.2
Azufre	1.5

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 2.** Contenidos de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo

	Contenido (%)
Humedad	0.9
Volátiles	66.4
Cenizas	1.9
Carbón fijo	31.6

**Tabla 3.** Densidad real y densidad aparente de los NFU's

Densidad real (g/mL)	1.098±0.003
Densidad aparente (2-3 cm) (g/mL)	0.423±0.045

La desviación estándar reportada en los resultados de densidad real y densidad aparente, demuestra que los ensayos son reproducibles y que el error entre las medidas realizadas no es representativo, lo que permite definir al caucho de llanta como un material voluminoso y de baja densidad.

### 4.2 Influencia de la velocidad de calentamiento y tamaño de partícula dentro los ensayos de pirólisis.

En la Fig. 1 se exhiben tres zonas de degradación entre 146-549 °C dentro de las cuales se considera que descomponen, los distintos componentes de forma independiente e irreversible. Estos resultados son análogos a los reportados por [16], que establece temperaturas iniciales de degradación de 120 a 152 °C y temperaturas finales de proceso entre 455 y 520 °C. Estos rangos de temperatura se obtuvieron al trabajar con velocidades de calentamiento entre 1 y 40 K/min.

En la Fig. 2 se puede observar que la curva DTG del caucho en trozos se degrada a mayor temperatura, desplazándose hacia la derecha. Además los tres picos presentes en la curva DTG se presentan a mayores temperaturas, lo que constituye mayores tiempos de residencia a causa de la resistencia a la transferencia de calor al interior de la partícula.

Referencia [2], asevera que el incremento en el tamaño de grano genera mayores gradientes de temperatura y por ende mayores tiempos de residencia para que el material volátil pueda ser gasificado.

Por otra parte, las curvas de la pérdida de peso del caucho en trozos en la zona de medias y altas temperaturas muestran un ligero desplazamiento hacia la derecha del gráfico con

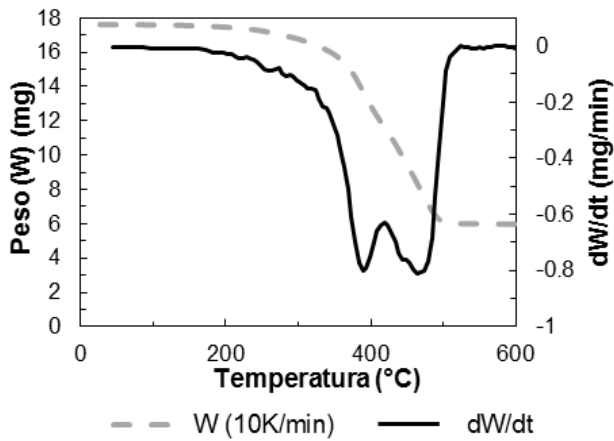


Figura 1. Análisis TGA y DTG de trozos de caucho ( $d_p=2-5$  mm) con  $\beta=10$  K/min

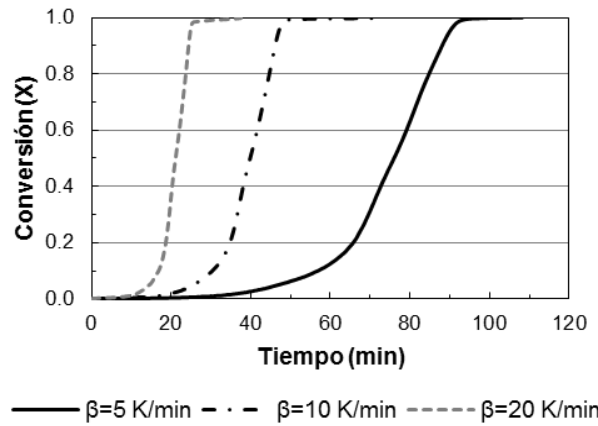


Figura 3. Comparación de la conversión del NFU's en trozos ( $d_p=2-5$ mm) para distintas velocidades de calentamiento en ensayo de TGA con flujo de  $N_2=50$  mL/min

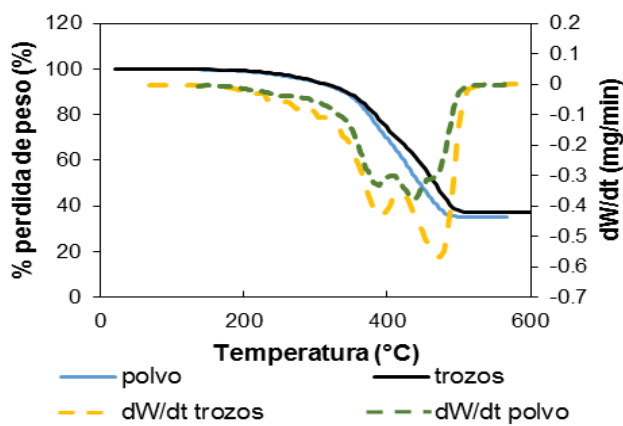


Figura 2. Análisis comparativo de curvas TGA y DTG del polvo de caucho y trozos de caucho.

respecto a la curva del caucho en polvo, lo que se traduce como un incremento en las temperaturas de degradación. Referencia [16], atribuye este fenómeno al detrimento en la velocidad de volatilización de los plastificantes.

La influencia de la velocidad de calentamiento se puede observar en la Fig. 3, donde se obtiene una conversión total del material volátil a los 20 min de residencia para una velocidad de calentamiento de  $\beta=20$  K/min, mientras que se con una  $\beta=5$  K/min se logra obtener la misma conversión recién a los 90 min transcurridos.

De tal forma se puede aseverar que el incremento en la tasa de calentamiento acelera el proceso de degradación del caucho provocando una marcada disminución en los tiempos de residencia para la generación del residuo sólido carbonoso.

#### 4.3 Determinación de los parámetros cinéticos de los principales componentes del caucho vulcanizado de NFU's.

La Fig. 4 ilustra gráficamente el procedimiento seguido para determinar los parámetros cinéticos de los componentes.

Los valores de la pendiente de cada una de las linealizaciones corresponde a las energías de activación de cada componente

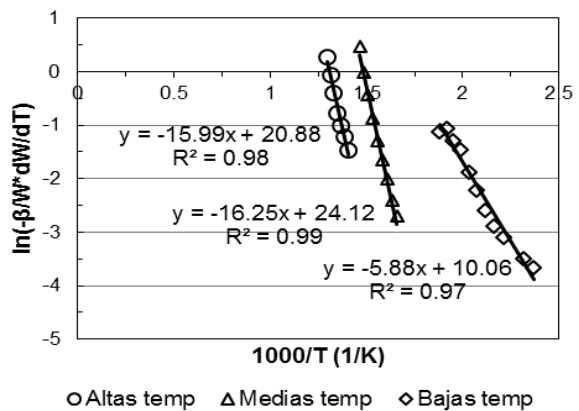


Figura 4. Expresión gráfica de la estimación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de NFU's trozos para  $\beta=20$  K/min

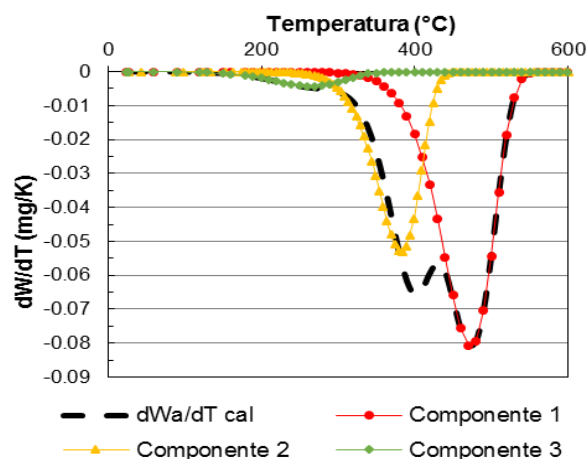
( $-E_a/R$ ), mientras que los valores de los respectivos factores de frecuencia se obtienen de la intersección de las curvas con el eje de las abscisas.

Los parámetros cinéticos obtenidos para el caucho en trozos proveniente de la banda lateral de los NFU's se detalla en la Tabla 4. Como se puede observar el componente 1 posee una mayor energía de activación con respecto a los otros dos componentes. Es aquel que se degrada en la zona de altas temperaturas requiriendo de mayor energía para su degradación. Mientras que el tercer componente presenta el valor más bajo respecto a la energía de activación requiriendo de bajas temperatura de degradación correspondiente al componente más volátil.

Tabla 4. Parámetros cinéticos de los componentes para la pirólisis del caucho para diferentes velocidades de calentamiento

Velocidad de calentamiento	Componente 1		Componente 2		Componente 3	
	Ea	$A \times 10^{-9}$	Ea	$A \times 10^{-9}$	Ea	$A \times 10^{-4}$
5 (K/min)	135.7	1.17	117.4	0.46	45.6	0.31
10 (K/min)	137.7	2.11	124.2	2.79	48.6	1.1
20 (K/min)	132.9	1.17	130.0	11.20	48.9	2.3
Promedio	135.4	1.48	123.9	4.81	47.7	1.3

**E<sub>a</sub>**: Energía de activación (kJ/mol)  
**A**: Coeficiente pre-exponencial (min<sup>-1</sup>)



**Figura 5.** Deconvolución de los diferentes componentes que conforman el caucho de los NFU's (trozos  $d_p=2-5$  mm) para  $\beta=20$  K/min

Los estudios de termobalanza determinaron que el caucho de llantas está conformado por tres componentes mayoritarios que corresponden a los plastificantes y aditivos, al caucho natural y al caucho sintético. Además se determinó que el caucho sintético es el compuesto menos volátil, debido a que se degradó en la zona de altas temperaturas reportando una energía de activación de  $135.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , seguido del caucho natural que se volatiliza en la zona media de temperaturas con una energía de activación de  $123.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Finalmente los plastificantes y aditivos que son los más volátiles mostrando la menor energía de activación de  $47.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

En la Fig. 5 se puede observar el método de deconvolución empleado para la determinar la composición de los componentes mayoritarios del caucho de NFU's.

Se muestra en color rojo la curva correspondiente al componente más resistente a la degradación, que corresponde al caucho sintético. Por otra parte la curva de color amarillo hace referencia al comportamiento de una mezcla de caucho natural y sintético dentro de la zona de temperaturas medias. Finalmente, en color verde se define la curva referente a los aceites y plastificantes, los cuales presentan su degradación en la zona de bajas temperaturas.

#### 4.4 Determinación de los componentes principales a través del modelo de deconvolución

A partir de esta modelización se realizó la cuantificación másica de los componentes mayoritarios presentes en el caucho de las llantas de desecho. En la Tabla 5 se encuentran tabulados los datos referentes con el peso inicial calculado para cada uno de los tres componentes de los NFU's mediante la deconvolución.

Se pudo determinar que el caucho sintético es el que se encuentra presente en mayor proporción con un contenido promedio de 60.8 % con respecto del peso total del caucho vulcanizado. Al observar la energía de activación reportada para el tercer componente de  $135.4 \text{ kJ/mol}$ , y al compararla

con valor de  $E_a$  reportados en la bibliografía para cauchos sintéticos como el BR (194 a 215 KJ/mol) y SBR (120 a 145 KJ/mol), por lo cual se podría suponer que el material correspondiente al tercer componente es el SBR [16]. Que plantea un valor promedio de 63.6 % respecto del caucho de la banda lateral y un 69.5 % para el caucho proveniente de la banda de rodadura.

**Tabla 5.** Contenido inicial en peso de cada componente en el caucho evaluado para distintas velocidades de calentamiento

Velocidad de calentamiento	Componente 1 (%)	Componente 2 (%)	Componente 3 (%)
5 (K/min)	58.1	34.1	7.6
10 (K/min)	60.6	32.9	6.2
20 (K/min)	63.7	31.5	4.4
Promedio	60.8	32.8	6.1

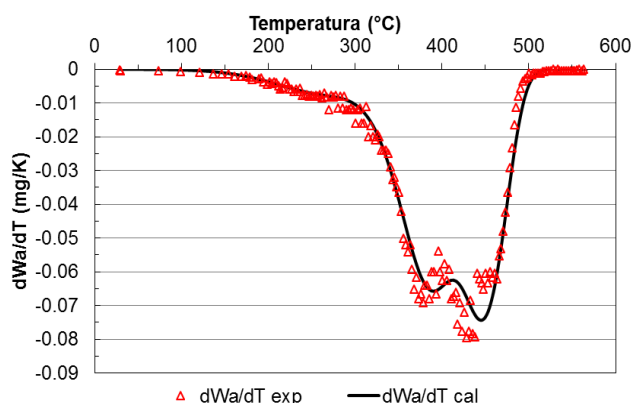
La degradación que sufre el segundo componente se ha atribuido al comportamiento como una mezcla de NR y SBR. Sin embargo se estimó que el componente que se degrada mayoritariamente en esta zona es el caucho natural y que el aporte del caucho sintético es menor. Por ende el peso inicial calculado para el segundo componente se lo atribuye al NR obteniendo un valor promedio de 32.8 %. Al contrastar con los resultados obtenidos, se observa que el contenido de caucho natural presente en el caucho de la banda lateral es de apenas un 22.5 % y de 21.3 % para la banda de rodadura [16]. Estos resultados reflejan una vez más la complejidad y limitaciones presentes en la zona de temperaturas medias.

Al comparar los resultados referentes al peso inicial del tercer componente, respecto a lo expuesto [16], se pudo establecer que el contenido de plastificantes, aditivos y aceites presentes en la banda de lateral, en ambos casos es inferior al 10 %. Planteando una estrecha concordancia entre ambos resultados. Referencia [16] considera que el componente 3, está conformado por los aceites de procesamiento de cada elastómero los cuales exhiben similares parámetros cinéticos.

#### 4.5 Comparación de la curva DTG experimental respecto de la curva teórica obtenida a través del modelo matemático

A través del desarrollo del modelo matemático para la determinación de los parámetros cinéticos y la deconvolución de los componentes mayoritarios de la llantas, se reconstruyó la curva de la derivada de la pérdida de peso (DTG), dicha curva teórica se comparó con la curva obtenido experimentalmente. Lo que permitió validar el ajuste del modelo con respecto a la experimentación. Se pudo observar que para bajas velocidades de reacción tanto la curva calculada como la experimental se ajustan en la mayoría de su trayectoria como se muestra en la Fig.6. Sin embargo, respecto del segundo y tercer pico los datos experimentales muestran cierta dispersión con relación a la curva calculada, lo cual se vuelve más evidente conforme se incrementa la velocidad de calentamiento. Dicho fenómeno puede ser atribuido a la influencia de la velocidad de calentamiento que genera una degradación del material más acelerada, produciendo un incremento en las magnitudes de los picos de

las curvas DTG. No obstante, se puede apreciar claramente que ambas curvas guardan una misma tendencia.



**Figura 6.** Comparación entre la curva DTG experimental y calculada para la pirólisis de NFU's en trozos con  $\beta=20$  K/min

## 5. CONCLUSIONES

Se determinó que el caucho de NFU's contiene 31.6 % de carbón fijo, 66.4 % de material volátil, 1.9 % de cenizas y 0.9 % de humedad. Demostrando que es un material con baja permeabilidad y que posee un gran contenido de material volátil.

Se demostró que trabajar con tamaños de partícula superiores produciría mayores tiempos de residencia. Mientras que el incremento en la tasa de calentamiento acelera el proceso de degradación del caucho provocando una marcada disminución en los tiempos de residencia.

Los resultados de los ensayos en TGA y DTG para tres distintas velocidades de calentamiento, exhibieron tres etapas de degradación para la pirólisis de caucho. Esto demostró que la primera etapa se presenta entre 146 y 329 °C con un pico máximo a 258 °C, la segunda etapa ocurre entre 318 y 439 °C con un pico máximo a 393 °C y la tercera etapa se encuentra entre 428 y 549 °C con un pico máximo a 458 °C.

Los estudios de termobalanza determinaron que el caucho vulcanizado de los NFU's está conformado por tres componentes mayoritarios. Además, se mostró que el componente más resistente a la degradación fue el caucho sintético, seguido del caucho natural y como componente más volátil los plastificantes y aditivos, manifestando energías de activación de 135.4; 123.9 y 47.7 KJ mol<sup>-1</sup> respectivamente.

A partir del modelo matemático se estableció que el caucho sintético es el que se presenta en mayor proporción con un porcentaje del 60.8 %, seguido por el caucho natural con un valor del 32.8 % y por último los plastificantes y aditivos que conforman un 6.1 %.

## REFERENCIAS

[1] A. Aranda, R. Murillo, García, M. Callén, y A. Mastral. Steam activation of tyrepyrolytic carbon black: Kinetic study in a

thermobalance. *Chemical Engineering Journal*, 126(6), 79-85, 2007. Available: doi:10.1016/j.cej.2006.08.031

[2] A. Gómez, W. Klose, y S. Rincón. *Pirólisis de Biomasa, Cuesco de palma de aceite*, Kessel University Press, ISBN 978-3-89958-457-8, 2008. Available: <http://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-457-8.volltext.frei.pdf>. (Junio, 2013)

[3] A. Quek, y R. Balasubramanian. Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95(1), 1-13, 2008. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.012>

[4] B. Suárez, M. C. Ling-Ling, y S. Pérez. Proceso de 12.000 t/año de NFU's en Gran Canaria. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID*, (409), 162-175, 2004. Available: <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/409/11-ARTICULOEN.pdf>. (Junio, 2013)

[5] D. W. Brazier y G. H. Nickel. Thermoanalytical methods in vulcanizate analysis II. Derivative thermogravimetric analysis. *Rubber Chemistry and Technology*, 48(4), 661-677, 1975. Available: doi: <http://dx.doi.org/10.5254/1.3539668>

[6] E. Aylón, R. Murillo, A. Fernández-Colino, A. Aranda, T. García, M. S. Callén, y A. M. Mastral. Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79(1), 210-214, 2013. Available: doi:10.1016/j.jaap.2006.10.009

[7] E. de la Torre, y A. Guevara. Estudio del proceso para la producción de carbón activado a partir de cuescos de palma africana. *Revista Politécnica*. 27(2), 27-37, 2007.

[8] E. L. Mui, D. C. Ko, y G. McKay, (2004). Production of active carbons from waste tyres—a review. *Carbon*, 42(14), 2789-2805. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.023

[9] F. Colina, I. Caballero y J. Costa. Diseño básico de hornos rotatorios para el tratamiento de minerales. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID*, 34(392), 107-111, 2002.

[10] H. Teng, M. A. Serio, M.A. Wojtowicz, R. Bassilakis, y P. R. Solomon. Reprocessing of used tires into activated carbon and other products. *Industrial & engineering chemistry research*, 34(9), 3102-3111, 1995. Available: doi: 10.1021/ie00048a023

[11] J. Yang, S. Kaliaguine, y C. Roy. Improved quantitative determination of elastomers in tire rubber by kinetic simulation of DTG curves. *Rubber chemistry and technology*, 66(2), 213-229, 1993. doi: <http://dx.doi.org/10.5254/1.3538307>

[12] K. Unapumnu, T. C. Keener, M. Lu, y S. J. Khang. Pyrolysis behavior of tire-derived fuels at different temperatures and heating rates. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(5), 618-627, 2006. Available: doi:10.1080/10473289.2006.10464481

[13] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S. R. Mukai, y H. Tamon. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon*, 41(1), 157-164, 2003. Available: doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00267-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00267-1)

[14] P. Williams. *Waste treatment and disposal*. (2da. ed.). West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2005.

[15] Rosa C. Miranda, Ciro C. Segovia, y César A. Sosa. Pirólisis de Llantas Usadas: Estudio Cinético e Influencia de Variables de Operación. *Información tecnológica*, 17(2), 7-14, 2006. Available: doi: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642006000200003>

[16] S. Kim, J. K. Park, y H. D. Chun. Pyrolysis kinetics of scrap tire rubbers. I: Using DTG and TGA. *Journal of environmental engineering*, 121(7), 507-514, 1995. Available: doi: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:7\(507\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:7(507))

[17] Z. Koreňová, J. Haydary, J. Annus, J. Markoš, y L. U. Jelemenský. Pore structure of pyrolyzed scrap tires. *Chemical Papers*, 62(1), 86-91, 2008. Available: doi: 10.2478/s11696-007-0083-7