

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS ADHESIVOS A PARTIR DE PIRÓLISIS DE LLANTAS RECICLADAS

Erika Jhiset Suárez Suárez



Universidad de
La Sabana

Universidad de La Sabana

Facultad de Ingeniería

Maestría en Diseño y Gestión de Procesos - Énfasis Procesos Químicos

Chía, Cundinamarca

2018

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS ADHESIVOS A PARTIR DE PIRÓLISIS DE LLANTAS RECICLADAS

Erika Jhiset Suárez Suárez

Tesis de maestría presentada como requisito parcial para optar por el título de
Magister en Diseño y Gestión de Procesos, énfasis en Procesos Químicos

Director

Manuel Fernando Valero Valdivieso., Doctor en Ingeniería Química.



Universidad de
La Sabana

Universidad de La Sabana

Facultad de Ingeniería

Maestría en Diseño y Gestión de Procesos - Énfasis Procesos Químicos

Chía, Cundinamarca

2018

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a la Universidad de La Sabana y a la facultad de Ingeniería por permitirme hacer parte de este programa, al Profesor Manuel Valero por arriesgarse a hacer algo diferente y hacer posible este trabajo.

A la Universidad de los Andes en especial el Profesor Juan Carlos Moreno Pirajan y su grupo de investigación, quienes permitieron el desarrollo experimental y las diversas pruebas llevadas a cabo en este proyecto.

A mi familia: mi hija, mi esposo, mis padres y mi hermano quienes me acompañaron en cada fase de este proceso y quienes están siempre para enseñarme, guiarme y apoyarme, son lo más importante, y cada logro que cada uno construya es una gran enseñanza para todos.

A la Pegantería LE S.A.S, quien nos proporcionó las instalaciones y algunos insumos para la formulación de los productos adhesivos para lograr una mejora en la producción de los mismos y de esta manera brindar una posible opción comercial de nuevos productos, así mismo a Manufacturas Gómez Díaz S.A.S, Industria Colombiana de Calzado BLY S.A.S y Naylans Shoes S.A.S. por permitirnos probar nuestros productos en su cadena de producción.

DEDICATORIA

A mi hija Luna, inspiración de vida.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	10
RESUMEN GRÁFICO	12
INTRODUCCIÓN.....	13
1. JUSTIFICACIÓN.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. MARCO TEÓRICO	21
4. DISEÑO METODOLÓGICO	30
4.1 TIPO DE ESTUDIO.....	30
4.2 HIPÓTESIS.....	30
4.3 METODOLOGÍA	30
4.4 PROCEDIMIENTOS	31
4.4.1 RECOLECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.	31
4.4.2 PROCESO DE PIRÓLISIS	32
4.4.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.	32
4.4.4 PREPARACIÓN DEL PRODUCTO ADHERENTE.	32
4.4.5 PRUEBAS DEL MATERIAL ADHERENTE Y COMPARACIÓN.	35
5. RESULTADOS	35
5.1 RECOLECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.	36
5.2 PROCESO DE PIRÓLISIS	36
5.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.	38
5.4 PREPARACIÓN DEL PRODUCTO ADHERENTE.	42
5.5 PRUEBAS DEL MATERIAL ADHERENTE Y COMPARACIÓN	43
6. CONCLUSIONES	48
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Resumen gráfico del proceso	12
Figura 2.a Variación % año corrido de producción, ventas, y empleo de la industria del calzado. 2.b variación de los precios del petróleo en los últimos años.	13
Figura 3 . Principales países de origen de los materiales de la industria del calzado y la marroquinería.	22
Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología.	31
Figura 5. Proceso de elaboración de adhesivos.	34
Figura 6. Esquema del método de fuerza de adherencia.	35
Figura 7. Efecto de la temperatura en el rendimiento del producto de diferentes fases.....	37
Figura 8. Cromatografía de gases.	39
Figura 9. Espectro IR. Muestra 1. Llanta de automóvil a 475°C. Muestra 2. Llanta de camión a 475°C. Muestra 3. Llanta de camión a 525°C. Muestra 4. Llanta de automóvil a 525°C.	40
Figura 10. Termográmama. Muestra 1. Llanta de automóvil a 475°C. Muestra 2. Llanta de camión a 475°C. Muestra 3. Llanta de camión a 525°C. Muestra 4. Llanta de automóvil a 525°C.	41
Figura 11. DTGA.....	42
Figura 12. Formula del caucho usado en la elaboración de pegantes.....	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Componentes de las llantas.....	14
Tabla 2. Formulación del producto adherente. *Variación de la cantidad para el uso del extracto de la pirólisis.	32
Tabla 3. Formulación de los productos adherentes.	34
Tabla 4. Promedio del producto obtenido en cada una de las fases para llantas de automóvil GSP2.	37
Tabla 5. Promedio del producto obtenido en cada una de las fases para llantas de camión CHM217.....	38
Tabla 6. Componentes de las llantas de camión identificado por cromatografía de gases acoplada con espectroscopia de masas (GC-MS).....	39
Tabla 7. Ensayos de Adherencia	44
Tabla 8. Costo de los productos requeridos en la formulación del producto.....	46
Tabla 9. Valor por gramo de los productos comparativos.....	46
Tabla 10. Comparación de costos del producto adherente obtenido frente a los productos comerciales	47

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. Productos para comparación.....	43
Fotografía 2. Ensayos de adherencia y cohesión	44

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Fuerza de adhesión.....	28
-------------------------------------	----

RESUMEN

En los últimos años la industria del calzado ha mostrado un incremento a nivel de producción del 10.1% de acuerdo con la Asociación Colombiana de Industriales del Calzado, el Cuero y sus Manufacturas (ACICAM) [ACICAM, (2017)]. Al igual que otros sectores, uno de los principales recursos usados para la elaboración de productos es el uso de insumos fabricados con derivados del petróleo. Sin embargo, de acuerdo con la Agencia Central de Inteligencia (CIA) más de la mitad de los países con yacimientos petroleros ya agotaron este recurso [CIA, (2017)]. Es por esto que es necesaria la búsqueda de nuevas alternativas para remplazar el uso del petróleo; por esto varios grupos de investigación [V. Torretta, (2015); Z. Derakhshan, (2017)] han encaminado sus estudios en la obtención de estos productos. Una de estas fuentes es el caucho de las llantas, el cual proporciona compuestos que se obtendrían de la separación del crudo [B. Danon (2015); L. Asaro (2018); J. Han (2018)]. Además de esto, son desechadas más de 1.2 billones de llantas anuales [V. Torretta, (2015)], las cuales causan problemas ambientales por la difícil disposición. Es por esto que es importante implementar métodos que remedien la escasez de petróleo y la acumulación de llantas, por consiguiente, este proyecto se centra en el uso de llantas de automóvil identificada de referencia GSP2 y de camión de referencia CHM217, para la elaboración de productos usados en la industria del calzado y la marroquinería como remplazo de algunos de los productos derivados del petróleo como tolueno, xileno, hexano entre otros disolventes.

Algunos autores [B. Danon (2015); J. Han (2018)] muestran que el método de descomposición térmica del carbono, pirólisis, es un método para la transformación de las llantas; sin embargo, no se referencia el uso para la obtención de compuestos útiles en la fabricación de adhesivos, es por esto que es necesaria la búsqueda de 1) las mejores condiciones del proceso para la obtención de la mayor cantidad de fase líquida, 2) los mejores tipos de llantas para obtener una mayor cantidad de esta fase, 3) partiendo de los extractos de llanta elaborar la formulación de los adherentes, 4) costos con referencia a los

productos comerciales usados en la industria. De este modo a una temperatura de 475°C se obtiene mayor cantidad de fase líquida. Además, la composición de la llanta de camión proporcionó una mayor recuperación de esta fase rica en hidrocarburos. La caracterización realizada demostró que la fase líquida obtenida presenta compuestos como tolueno, xileno, hexano, limoneno entre otros, que son útiles en la elaboración de adherentes. Con los extractos del proceso se realizó la formulación de los pegantes, completando la formulación con aditivos. Al realizar la formulación del producto adhesivo se observaron resultados favorables para la futura fabricación de pegamentos a partir de disolventes recuperados mediante el proceso de pirólisis ya que la comparación de los pegantes comerciales y el obtenido fue de mayor calidad en fuerzas de adhesión y cohesión; del mismo modo el costo del producto formulado fue menor al de los adhesivos usados comercialmente.

PALABRAS CLAVE: Industria de calzado, Llanta, Pirólisis, Reciclaje, Adhesivo, Cohesión, Adhesión.

RESUMEN GRÁFICO

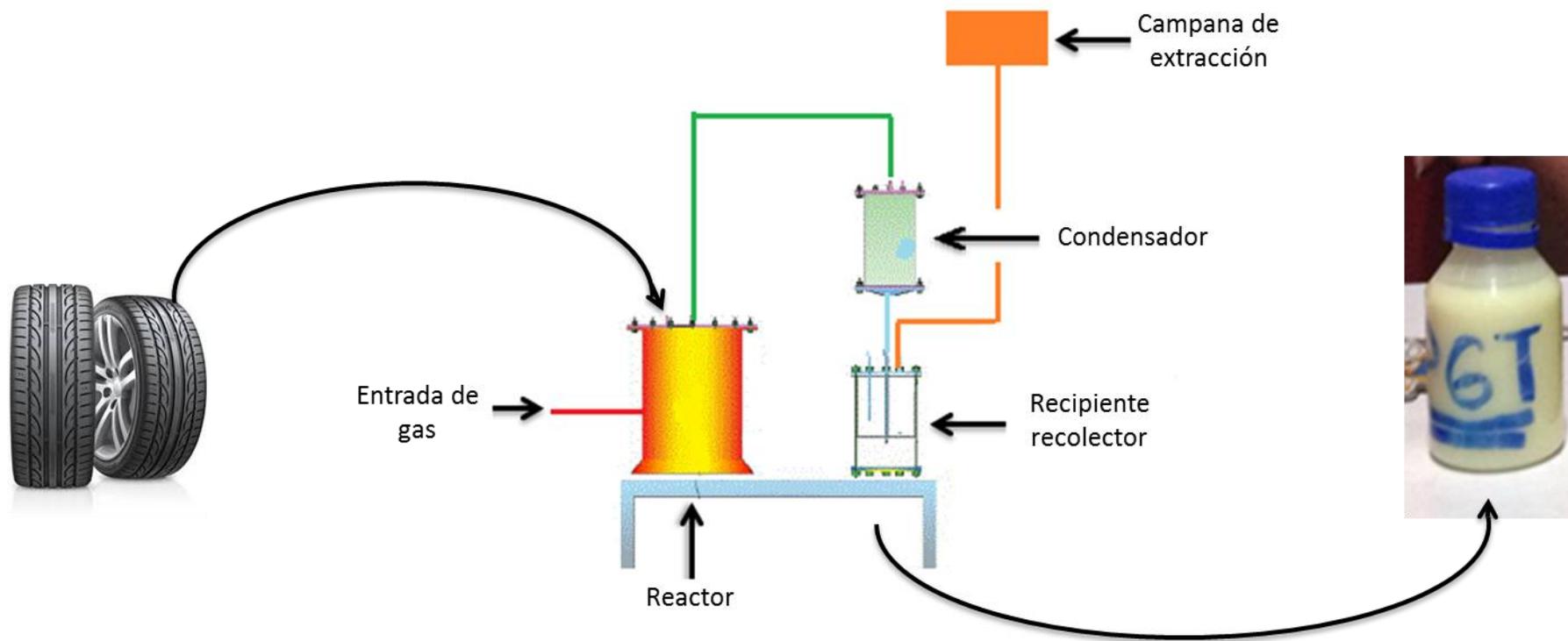
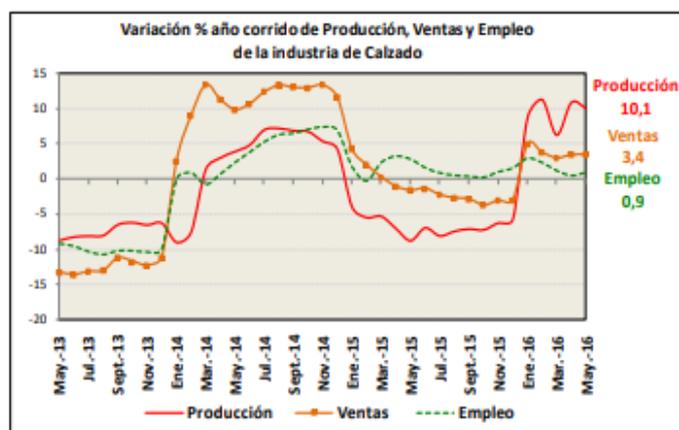


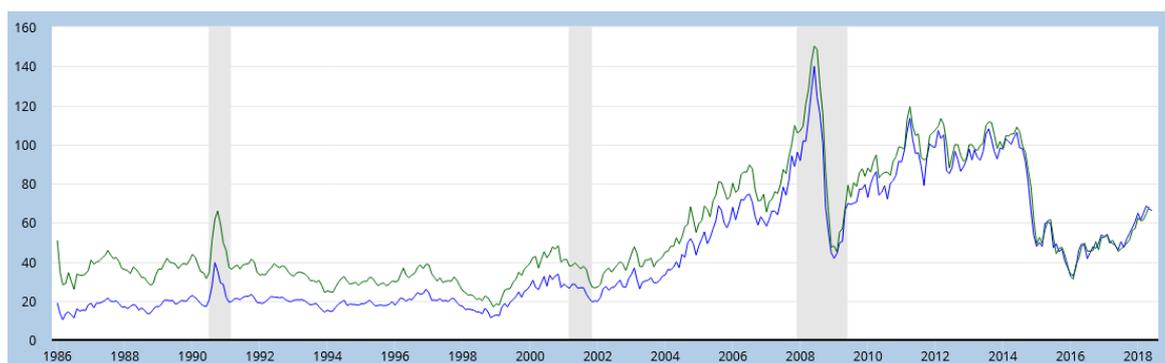
Figura 1. Resumen gráfico del proceso

INTRODUCCIÓN

En Colombia la industria del calzado y la marroquinería ha tenido un aumento en los índices de producción del 10,1% (Figura 2.a) aproximadamente en los últimos años [ACICAM, (2017)], lo cual incrementa el consumo de insumos para la misma. Sin embargo, a pesar del crecimiento notable que ha tenido en los últimos años las importaciones de materiales y de producto terminado provenientes de la China ha generado un gran impacto en el sector, al igual que la fluctuación en el precio del petróleo (Figura 2.b), de los cuales provienen la mayoría de los materiales usados. Para disminuir costos de producción el sector ha tenido que migrar a la compra de materiales más económicos.



a



b

Figura 2.a Variación % año corrido de producción, ventas, y empleo de la industria del calzado.
2.b variación de los precios del petróleo en los últimos años.

Dentro de los insumos usados en esta industria se incluyen varios productos cuyas materias primas parten de derivados del petróleo como lo son los

pegantes, fijadores de forma, materiales sintéticos entre otros. En las pequeñas industrias, se puede observar que el 100% de la producción lleva en su fabricación algún producto derivado del petróleo ya sean pegantes, sintéticos, o, para no ir tan lejos, los hilos. De acuerdo con el gerente de Industria Colombiana de Calzado BLY S.A.S, en materiales adhesivos se usan 200 kg de fijador de forma y 500 kg de pegante mensualmente, esto para una industria cuya producción es de 12 docenas de zapatos diarias.

He allí la importancia del petróleo en diversas industrias, sin embargo, tal como se ha mencionado antes, la Agencia Central de Inteligencia (CIA) afirma que los yacimientos petroleros se están agotando [CIA, (2017)]. Por lo tanto, es necesaria la búsqueda de alternativas para la obtención de nuevas fuentes de productos “derivados del petróleo”. Por esta razón diversos grupos de investigación [V. Sahajwalla, et al. (2011); V. Torretta, et al. (2015); Z. Derakhshan, et al. (2017); J. Han (2018)] se enfocan en esta necesidad, en especial la búsqueda de energías renovables, cuya fuente no sea el petróleo, y así mismo la obtención de derivados los cuales son usados en varios sectores económicos. Algunos autores señalan que el caucho de las llantas es un recurso que proporciona una buena fuente para la obtención de productos derivados del petróleo, ya que su composición comprende cauchos naturales, sintéticos entre otros tal como se muestra en la Tabla 1. [G. Castro, (2008)].

Tabla 1. Componentes de las llantas

Componentes	Tipo de vehículo		Función
	Automóviles de referencia GSP2 % peso	Camiones de referencia CHM217% peso	
Cauchos	48	45	Estructural y deformación
Humo negro	22	22	Mejora oxidación
Óxido de zinc	1.2	2.1	Catalizador

Material textil	5	0	Esqueleto estructural
Acero	15	25	Esqueleto estructural
Azufre	1	1	Vulcanización
otros	7.8	4.9	Juventud

Por esta razón se enfocó la investigación en el uso de llantas, cuyas características le proporciona una larga vida útil, y en particular la difícil degradación de sus componentes, los cuales son resistentes a la abrasión, el agua, la exposición a productos químicos, el calor, la electricidad y la alta resistencia a la acción de microorganismos. De hecho, algunos autores aseguran que para que una llanta se pueda degradar, tienen que pasar más de 100 años [V. Torretta, et al. (2015)]. Estas características de alta resistencia se deben, a que el caucho con el cual están elaboradas las llantas se somete a un proceso de vulcanización, mediante exposición a compuestos de azufre que cierran los enlaces e impiden la acción de componentes externos [G. Ramos, (2011)].

Dentro de los procesos que se han estudiado para la reutilización de las llantas se han introducido tres tipos de tratamiento: físico, químico y fisicoquímico. En primer lugar, los tratamientos físicos se enfocan en darle utilidad a las llantas en la fabricación de pisos decorativos y como refuerzo de pavimentos [R. Angulo, (2005)], así mismo se han usado en incorporaciones al hormigón de cemento, para reemplazar algunos de los agregados naturales [B. S. Thomas, et al. (2015)] o simplemente para la fabricación de artesanías y productos como materas, sillas, mesas, bebederos entre otros [aprovechamiento de llantas usadas (2013)].

En segundo lugar, algunos estudios se concentran en el aprovechamiento de las llantas realizando procesos químicos como la depolimerización el cual busca la obtención de monómeros originales [C. Ferreira, et al. (2013)]. Sin embargo, los estudios se centran en el uso de procesos de devulcanización como: método

químico, método de ultrasonido, método de microondas, método biológico, método termomecánico, devulcanización en CO₂ supercrítico y el método de devulcanización combinado entre termomecánico y CO₂ supercrítico cualquiera de los anteriores incluye un pre tratamiento como molienda a medio ambiente, molienda criogénica y molienda húmeda [L. Asaro, (2018)] los cuales son de alto costo, en comparación con el método usado en la presente investigación.

Finalmente, el uso fisicoquímico ha sido uno de los más utilizados señalando que existen varios procesos para obtener productos útiles a nivel industrial como lo son la recuperación de polímeros y gases [M.F. Laresgoiti, et al. (2000)], en la cual se involucran transformaciones químicas y físicas para la obtención de nuevos materiales y compuestos. Dentro de las transformaciones fisicoquímicas más estudiadas se encuentra la obtención de energía renovable ya sea en forma gaseosa partiendo de llantas y biomasa [F. Abnisa, et al. (2015); P. Duan, et al. (2015)] o la obtención de diésel obtenido de material reciclado, como sustituyente de combustible fósil mediante diferentes procesos químicos.

Del mismo modo se ha implementado el tratamiento térmico del carbono o pirólisis [B. Danon (2015)], que permite la recuperación de las tres fases (sólida, líquida y gaseosa): Sólida, para la fabricación de carbón activado utilizado para la descontaminación de fuentes de agua y aire; Líquida, usada como fuente energética en remplazo de la gasolina (biodiesel) [F. Abnisa, et al. (2015)]; y Gaseosa, para la obtención de metano al ser mezclado con biomasa [P. Duan, et al. (2015)].

Es por esto, que este proyecto se centra en la posibilidad de obtener otros productos funcionales a partir del reciclado de llantas, ya que en los estudios referenciados se llega a la recuperación de fuentes energéticas más no al uso de estos extractos en la fabricación de nuevos materiales. Por consiguiente, se busca, mediante el método de pirólisis [B. Danon (2015)], la obtención de extractos funcionales, sin embargo, es necesaria la búsqueda de 1) las mejores condiciones del proceso de pirólisis (temperatura, tiempo de tratamiento, rampa

de calentamiento) para la obtención de la mayor cantidad de fase líquida; 2) los mejores tipos de llantas para obtención de esta, ya que la composición de la llanta varía de acuerdo a las necesidades, 3) partiendo de los extractos de llanta elaborar la formulación de los adherentes, y 4) obtener un mejor precio del producto con referencia a los productos comerciales usados en la industria.

Teniendo en cuenta que en ninguno de los estudios referenciados utilizan este método para la fabricación de un producto adherente, esta investigación utilizó el método de pirólisis para la obtención de una fase líquida rica en compuestos hidrocarburos como tolueno, xileno, limoneno y hexano determinando las condiciones de operación para la conversión de la llanta en esta fase líquida, así mismo se realizó la caracterización de esta y la posterior formulación de un producto pegante útil en la industria del calzado y la marroquinería.

1. JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de la sociedad trajo consigo la implementación de nuevos materiales a nivel industrial que mejoran el desarrollo de diferentes actividades cotidianas, una de las industrias que ha buscado dicho desarrollo es la del calzado y la marroquinería, quienes han incorporado tantos materiales que han logrado un gran desarrollo en el sector. No obstante, como se ha mencionado, la mayoría de los productos utilizados en esta industria corresponden a productos elaborados con derivados de petróleo, lo cual representa un grave impacto a nivel ambiental, sumado a lo anterior las fuentes de petróleo han ido desabasteciéndose, viéndose necesaria la obtención y la investigación de nuevas materias primas que nos proporcionen estos recursos, sin afectar el medio ambiente ni a la industria de calzado y marroquinería.

Otra problemática, que parece inconexa, pero que, como se expondrá más adelante, puede ayudar a solucionar el problema de la industria es el uso de las llantas; pues aunque las llantas representan un gran desarrollo en especial para el transporte, también representan una de las mayores problemáticas, debido a la difícil degradación de sus componentes de manera natural, ya que para que las llantas puedan ser degradadas por los microorganismos tienen que pasar más de 100 años antes de ser capaz de destruir los neumáticos [V. Torretta, et al. (2015); J. Park et al. (2018)].

Ahora bien, teniendo en cuenta estas dos problemáticas, esta investigación es relevante y pertinente pues pretende proponer una solución eficaz y rentable, haciendo uso de materiales extraídos de llantas para producir insumos para la industria de calzado y marroquinería. Con lo anterior no sólo se estaría frenando la explotación de recursos, sino que, se lograría la reutilización de materiales que en la actualidad representan un angustioso impacto ambiental.

Otro factor que resulta relevante mencionar es la reducción de los costos de producción, ya que, mientras que la producción de adherentes fabricados con

insumos directamente extraídos del petróleo tiene un costo entre 28.000 a 70.000 pesos colombianos por una presentación de 5 litros, mientras que la producción de los adhesivos usando los elementos extraídos de la llanta, mediante la pirólisis, tiene un costo de 33.000 pesos colombianos la misma presentación. Sumado a lo anterior, en ninguno de los estudios referenciados se evidencia el uso de los extractos de llanta mediante el proceso de pirólisis para la formulación de productos adherentes, lo cual añade un factor innovador clave para la solución de las problemáticas descritas.

Vale la pena mencionar que este proyecto busca además de la reducción de costos; reducción de la explotación de recursos; reducción del impacto ambiental causado por las llantas y reutilización de materias primas. Con el uso de productos adherentes a partir de los extractos recuperados de la pirólisis de llantas se logran adherentes de mejor calidad que los usados tradicionalmente en el mercado.

Por lo anterior, la formulación productos adherentes a partir de los extractos recuperados de la pirólisis de llantas, representa una solución innovadora, rentable y ecológica a las dos problemáticas descritas, pues puede ayudar a las empresas importadoras y fabricadoras de llantas que por norma tienen que tener políticas de disposición de estos residuos, a la industria del calzado a la reducción de costos de producción de pegantes y productos dados de forma mediante la fabricación de insumos más económicos y de mayor calidad que los actualmente utilizados y por último, se minimizaría la explotación de yacimientos de petróleo y la contaminación causada por las llantas ya que es una nueva fuente de polímeros, solventes, carbones, y Diesel el cual es el principal motivo para la extracción de este crudo.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el uso de los residuos de llantas para obtener productos adherentes por medio del método de pirólisis, para el uso en la industria del calzado y la marroquinería.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el efecto de la temperatura en el proceso de pirólisis y el tipo de llanta sobre la composición del extracto en la fase líquida.
- Determinar las propiedades mecánicas, térmicas y de composición de los extractos obtenidos a partir de las llantas en la fabricación de productos adherentes para la industria del calzado y la marroquinería.
- Comparar los productos obtenidos con los tres materiales homólogos más utilizados a nivel industria del calzado y la marroquinería disponibles a nivel comercial respecto a la fuerza de adhesión y costo.

3. MARCO TEÓRICO

La industria del calzado y la marroquinería son de gran importancia en la economía Colombia, ya que representa un porcentaje en los productos de mayor exportación. En el año 2017 las exportaciones de calzado y manufactura de cuero tuvo un aumento del 21% de acuerdo con la revista portafolio en un artículo publicado en enero del presente año [Portafolio (2018)], así mismo la Asociación Colombiana de Industriales del Calzado, el Cuero y sus Manufacturas (ACICAM) asegura que la industria del calzado tuvo un incremento del 10.1% en la producción [ACICAM (2017)], lo cual incrementa el consumo de insumos para la misma. Sin embargo, a pesar del crecimiento notable que ha tenido en los últimos años las importaciones de materiales y de producto terminado provenientes de la China ha generado un gran impacto en el sector. Para disminuir costos de producción el sector ha tenido que migrar a la compra de materiales más económicos.

La industria del calzado se ha especializado en diversos sectores principalmente la fabricación de zapatos de cuero, deportivos, sandalias, tacones, entre otros, como es conocido para la fabricación de cualquier pieza es necesario el uso de diferentes insumos, en este caso para la elaboración de una pieza de calzado es necesario el uso de varios materiales. De los cuales la mayoría de ellos son producidos mediante materiales derivados del petróleo.

Las pequeñas industrias están incorporando en su fabricación materiales más económicos, mucho de ellos provenientes de la China (Figura 3), otros de ellos son de fabricación nacional como los disolventes, tintas, fijadores de forma, endurecedores y pegantes que representan un pequeño sector de la económica nacional. Varios de estos productos dependen 100% de los productos derivados de la industria petrolera, ya que los principales componentes de estos productos son compuestos hidrocarburos como tolueno, xileno, hexano, limoneno, polímeros de caucho, resinas, entre otros. Las pequeñas industrias de disolventes y pegantes han desarrollado diversos productos que ayudan a la

industria del calzado en suministrar rápidamente estos productos. Sin embargo, los cambios en los precios del petróleo hacen que estos productos tengan una variación relevante que impide que se estabilicen los precios, así mismo la escasez del crudo hace que incremente el costo de estas materias primas.



Figura 3 . Principales países de origen de los materiales de la industria del calzado y la marroquinería.

De acuerdo con los gerentes de Industria Colombiana de Calzado BLY S.A.S, Manufacturas Gómez Díaz S.A.S y Naylans Shoes S.A.S, pequeños fabricantes de calzado deportivo, aseguran que las variaciones en los costos de estos insumos han afectado notablemente los costos de producción y del mismo modo las ventas, ya que se tienen que vender los productos a un mayor costo. Oscar Morcillo uno de los gerentes asegura que tan solo en materiales de este tipo se usan 200 kg de fijador de forma y 500 kg de pegante, 50 L de disolvente limpiador, 50 L de Varsol y Thinner para el limpiado final del calzado mensualmente, esto para una industria cuya producción es de 12 docenas de zapatos diarias, se esperaría en una industria de mayor producción el consumo de estos productos será mucho mayor.

He allí la importancia de los derivados de petróleo en esta industria, sin embargo, la Agencia Central de Inteligencia (CIA), demuestra los yacimientos de petróleo a nivel mundial se están agotando [CIA, (2017)], por lo tanto, es necesaria la búsqueda de alternativas para obtener productos derivados del petróleo mediante otras fuentes. Por esta razón diversos grupos de investigación [V. Torretta, et al. (2015); J. Park et al. (2018)] se enfocan en la búsqueda de energías alternas y renovables, cuya fuente no sea el crudo de petróleo, y así

mismo la obtención de derivados los cuales son usados en varios sectores económicos.

De esta manera algunos autores aseguran que varios residuos sólidos, como los desechos de la industria agrícola, el reciclaje de PET y plásticos en general contienen un gran potencial energético, y del mismo modo están generando una problemática ambiental por su difícil disposición y manejo [J. Park et al. (2018)], dentro de este grupo de residuos sólidos que están las llantas. Las llantas son una pieza elaborada en su mayoría por caucho [G. Castro, (2008)], los cuales son materiales poliméricos que pueden variar de acuerdo con el uso que se requiera. La industria de los polímeros se ha encargado de desarrollar un sinnúmero de soluciones a diversos problemas en esta industria, del mismo modo gracias a los polímeros podemos generar adherencia, lo cual tiene un gran uso a nivel industrial [M. Madrid, 2009]. Las llantas son altamente resistentes gracias a que se lleva a cabo un proceso de vulcanización del caucho mediante el cual la llanta genera resistencia y solidez en el caucho, lo cual mejora la calidad del material y aumenta su resistencia a la degradación natural [G. Castro, (2008)].

Los principales componentes son cauchos naturales, estireno-butadieno, polibutadienos y polisoprenos sintéticos. El proceso de vulcanización mejora las propiedades de elasticidad y resistencia de los polímeros usados en su fabricación. Adicional a esto las llantas incluyen otro tipo de componentes no poliméricos que fortalecen la estructura [G. Castro, (2008); G. Ramos, et al. (2011)]. Así se llega a una estructura realmente duradera la cual actualmente genera diversos problemas ambientales ya que por su fortaleza estructural son difíciles de degradar naturalmente, por lo tanto, la ciencia se ha dedicado a investigar en diferentes procesos que lleven a la disminución del impacto [Z. Derakhshan et al. (2018); J. Park (2018)].

Debido a la difícil degradación de sus componentes de manera natural, se están generando grandes depósitos de llantas; ya que el caucho de las llantas es resistente a la abrasión, el agua, la exposición a los productos químicos, el calor

y la electricidad es de difícil manejo y disposición este residuo. Otra consecuencia de la vulcanización es la alta resistencia a la acción de microorganismos, ya que para que las llantas puedan ser degradadas por estos tienen que pasar más de 100 años antes de ser capaz de destruirlas [V. Torretta, et al. (2015)].

La investigación ha tomado un vuelco importante en la generación de conocimiento acerca del manejo de residuos de llantas; lo cual indica y motiva al desarrollo de nuevos productos o recursos que permitan el proceso de degradación de las llantas, para que esta degradación no genere problemas ambientales o sanitarios. Algunas de las utilidades que se le ha dado a este residuo es la fabricación de pisos decorativos y como refuerzo de pavimentos, especialmente en parques infantiles y vías de poco tránsito vehicular [R. Angulo, (2005)]. Una de las posibles soluciones para el uso de residuos caucho de llanta es incorporar al hormigón de cemento, para reemplazar algunos de los agregados naturales, en donde se analiza la idoneidad de caucho de llantas como parcial sustituto en la composición de cementos, en el cual se realizan pruebas para determinar las propiedades mecánicas, la absorción de agua, resistencia al ataque de sulfato, carbonatación y la porosidad de estas muestras de hormigón; del cual se concluye que hay un futuro prometedor para el uso de los residuos de caucho de neumático como un sustituto parcial de agregados finos en el hormigón, lo que puede resultar en gran ventaja ambiental [B. S. Thomas, et al. (2015)].

Del mismo modo, los residuos de las llantas son molidos para ser utilizado como componente del betún o como un componente adicional en la producción de mezclas bituminosas empleadas para la construcción y mantenimiento de pavimentos de carreteras, aunque según M.C. Zanetti et al. argumentan que en el momento de la utilización y la instalación del pavimento ocurren emisiones gaseosas que puede cambiar considerablemente el material dependiendo de sus propiedades físicas y químicas [M.C. Zanetti, et al. (2015)]. Es por esto por lo que el uso de las llantas se ha enfocado en la producción de nuevos materiales

para la sustitución de hidrocarburos fósiles en la construcción de vías y sustituirlas por nuevos materiales que representan parte de la solución a la gran cantidad de desechos de llantas.

En este sentido, algunas de las investigaciones se encaminan a un segundo uso de las llantas, sin la necesidad de transformar químicamente las propiedades de estas, por lo cual, se han implementado procesos mecánicos para la reutilización de estos materiales. Algunos registros presentan que las llantas son útiles para la fabricación de artesanías y diversos productos como materas, sillas, mesas, bebederos entre otros [laprensagrafica.com (2013)].

Aunque las transformaciones mecánicas de la llanta han representado una importante solución frente a la reutilización de estas, otros estudios muestran otras alternativas, señalando que hay varios procesos para obtener productos útiles a nivel industrial como lo son la recuperación de polímeros y gases [M.F. Laresgoiti, et al. (2000)]. En donde se involucran transformaciones fisicoquímicas para la obtención de nuevos materiales y compuestos. Dentro de las transformaciones fisicoquímicas más estudiadas se encuentra la obtención de energía renovable ya sea en forma gaseosa partiendo de llantas y biomasa [F. Abnisa, et al. (2015); P. Duan, et al. (2015)] o la obtención de biodiesel como sustituyente de combustible fósil mediante diferentes procesos químicos.

En la transformación fisicoquímica de las llantas en biodiesel se ha utilizado diferentes técnicas, como principal técnica o método la pirólisis; en donde los residuos de llanta de caucho (WTR) se pirolizan en un reactor de lecho fijo a temperaturas finales de 500-800°C, en donde se obtiene aceite, cuyos principales componentes encontrados son limoneno, hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, hexano y algunos compuestos que contienen heteroátomos, tales como benzotiazol y 2,4-dimetilquinolina, entre otros compuestos útiles como combustible [G. G. Choi, et al. (2014)]. Otra investigación señala que una fuente interesante de combustibles de hidrocarburos es la pirólisis de materiales de desecho de origen orgánico, como

llantas, aceites lubricantes y plásticos, lo cual permite la generación de energía mediante otras fuentes [A. M Al-Lal, et al. (2015)]. Aunque también se ha utilizado la licuefacción hidrotérmica mediante un reactor discontinuo de acero inoxidable, la cual también lleva a cabo un proceso de pirólisis directa (sin agua), en donde se obtienen como principales productos hidrocarburos y compuestos aromáticos insaturados [L. Zhang, et al. (2016)].

A parte de la contribución en la generación de energía mediante otras fuentes, las llantas se han utilizado para la producción de carbón activado útil en la descontaminación de agua y aire, en donde los desechos de neumáticos se mezclan con carbón y un material de desecho bituminoso obtenida del benceno como un precursor para la producción de carbones activados (ACS), en donde la producción de este carbón también se realiza mediante el proceso de pirólisis a una temperatura final de 850°C y posteriormente activados con CO₂ [B. Acevedo, et al. (2015)]. Otro estudio utiliza el método de pirólisis asistida por microondas (MAP) de las llantas en donde se estudia la correlación de entre el tamaño del poro y las condiciones de las técnicas utilizadas [A. Undri, et al. (2013)].

Finalmente, se ha implementado en la recuperación de polímeros, ya que obteniendo nuevamente los principales componentes dejarían de ser una problemática ambiental para convertirse en una importante fuente de nuevos recursos económicos. Uno de los últimos estudios en obtención, separación y purificación de polímeros habla de la importancia de recuperar estos compuestos e implementarlos en diversos procesos a nivel industrial, aunque sugiere que no es un ejercicio trivial la obtención de un compuesto puro derivado de aceites de llanta ya que en particular es difícil la eliminación de compuestos que contienen azufre, así como la separación con otros polímeros [B. Danon, et al. (2015)]. Esto es una motivación para buscar técnicas alternativas para la purificación de compuestos hidrocarburos posteriores al proceso de pirólisis de llantas. Por otra parte, también se considera un proceso de pre-desvulcanización, al igual que las anteriores publicaciones mediante el control de la temperatura en el proceso de

pirólisis principalmente a una temperatura entre 400-600°C obteniendo altos rendimientos en el producto rico en compuestos hidrocarburos [A. Kebritchi, et al. (2013)].

Como dicho antes, un proceso más específico para el reciclaje de las llantas es la pirólisis, el cual se define como la degradación térmica de material volátil en ausencia de oxígeno, en la mayoría de estudios realizan el procedimiento de pirólisis a una temperatura entre los 400 y 850°C, así como la inclusión de atmósferas de CO₂, nitrógeno entre otros gases libre de oxígeno [M. Madrid, (2009)] el cual genera un producto en tres fases, gases [M.F. Laresgoiti, et al (2000)], líquidos [C. Roy, et al. (1990)] y sólido [A.M. Cunliffe, et al. (1998)] ricas en diversos materiales, en donde cada una de las fases es usada de forma diferente en alguna de las áreas anteriormente nombradas, obtención de gases y biodiesel, disolventes, polímeros, cementación o carbón activado. Los principales productos del proceso de pirólisis son los líquidos en los cuales se encuentra una mezcla de productos que se usan principalmente para generar un producto combustible diferente a la gasolina, es decir una nueva fuente de energía renovable [F. Abnisa, et al. (2015)]. Los autores sugieren que la modificación en el proceso de pirólisis permite la recuperación de compuestos hidrocarburos especialmente considera que la fase líquida se puede obtener a temperaturas promedio de 400 a 500°C. Por lo tanto, esta investigación usa parcialmente la definición de pirólisis ya que se modifican las condiciones y se centra en la obtención de residuos líquidos de los cuales se pueden recuperar los materiales hidrocarburos según lo describe B. Dannon el cual sugiere que de esa fase es posible recuperar monómeros de algunos polímeros como el limoneno [B. Danon, et al. (2015)].

Los procesos de separación y purificación son usados en la caracterización de los extractos de pirólisis de llantas son la cromatografía de gases, la cual es una técnica ampliamente usada en el área de la química ya que presenta gran versatilidad para la identificación de una gran variedad de compuestos. Por lo

cual la identificación de los extractos obtenidos se llevará a cabo mediante esta técnica [B. Danon, et al. (2015)] [EL.K. Mui, et al. (2004)].

Teniendo en cuenta que los extractos de pirólisis son ricos en compuestos hidrocarburos, existe la motivación de llegar a la formulación de productos adherentes ya que su definición incluye disolventes derivados de petróleo como parte fundamental del desarrollo y la fabricación de estos productos. Un material adherente es definido como un material de unión y sellado, el cual está compuesto por soluciones acuosas, una solución orgánica (polímeros), emulsiones como los adhesivos a base de PVC entre otros para generar estabilidad en el producto [M. Madrid, 2009]. de acuerdo con esta definición los hidrocarburos obtenidos en el proceso de pirólisis a partir del reciclaje de llantas, son útiles para la fabricación de estos productos y la reducción de llantas, por tal motivo esta investigación va encaminada al proceso de reciclaje de las llantas por el método de pirólisis para la obtención de subproductos, en especial en la obtención de un nuevo producto adherente a partir de las llantas recicladas de los cuales no se conoce si es posible utilizarlos en la fabricación de nuevos productos adherentes.

Para la comparación de los productos se usaron dos variables: la fuerza de adhesión y cohesión y el costo del producto. Para la primera se llevó a cabo un ensayo de adhesión cohesión que mide la fuerza de adhesión en términos de fuerza sobre metro cuadrado como lo muestra la ecuación 1.

$$Fa = \frac{\textit{masa} \times \textit{gravedad}}{\textit{área}}$$

Ecuación 1. Fuerza de adhesión.

Esto de acuerdo con la norma ASTM D413, la cual se aplica para adhesivos aplicados a sustratos flexibles como cuero, textiles y fibras o a una lámina de metal delgada; este método de ensayo se utiliza para garantizar la calidad de un producto mediante la determinación de la fuerza por unidad de anchura requerida

para separar una capa de caucho de un sustrato flexible, tal como tela, fibra, alambre, o una hoja de metal [ASTM, (2017)]. Método utilizado para la caracterización de las propiedades del producto.

Por otra parte, como es ampliamente conocido, el costeo por absorción se define como el costeo de inventarios, en que todos los costos directos de producción y todos los costos indirectos de fabricación tanto fijos como variables se consideran como costos inventariables, considerando de esta manera a los costos indirectos de fabricación fijos como costo del producto [(A. Flórez, (2004)].

De esta manera, nos motiva a la búsqueda de una estrategia para el uso de las llantas en diferentes industrias, en especial el uso del método de la pirólisis para la obtención de extractos funcionales en la formulación de un producto que cumpliera con las especificaciones técnicas de la industria en cuanto a adherencia y cohesión, así mismo que presentara un menor costo respecto a productos comerciales usados en la industria.

4. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1 TIPO DE ESTUDIO

Con este proyecto de profundización se busca describir el proceso de pirólisis y sus ventajas en el reciclado de llantas para la elaboración de nuevos productos útiles en la industria del calzado y la marroquinería por lo tanto es una investigación de tipo experimental.

4.2 HIPÓTESIS

Es posible obtener nuevos productos adherentes partiendo del reciclado de llantas mediante el proceso de pirólisis y que estos productos cumplan con las especificaciones técnicas de adhesión, cohesión y costo de producción.

4.3 METODOLOGÍA

La metodología general para el trabajo de investigación se presenta en la Figura 4.

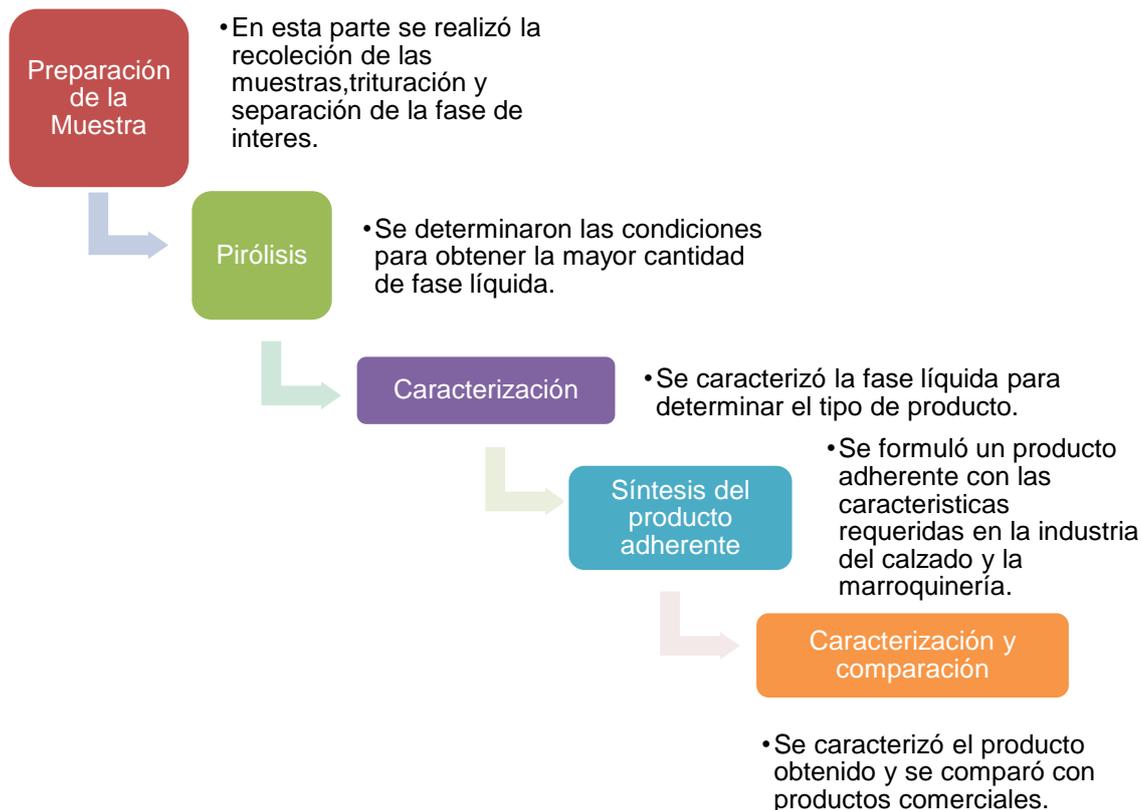


Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología.

4.4 PROCEDIMIENTOS

4.4.1 RECOLECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Se recolectaron dos tipos de llantas de diferentes vehículos de referencias comerciales GSP2 y CHM217 (automóvil y camión), las cuales representan la mayor cantidad de llantas desechadas, son los dos tipos de llantas más comunes usadas por los fabricantes de vehículos; las cuales fueron obtenidas en un depósito de llantas en el occidente de la ciudad de Bogotá, Colombia. Las muestras se llevaron a un equipo de trituración y separación mecánica ZDX Zerna, Zerna Machinery & Recycling Technology CO. LTD de trabajo pesado, de la cual se recuperó el caucho de cada una de las llantas, es decir se separó la

parte textil, y metálica de lo que aparentemente es caucho. De acuerdo con la literatura el tamaño de partícula utilizado es de aproximadamente 5-25 mm [A. M. Al-Lal, (2015)].

4.4.2 PROCESO DE PIRÓLISIS

El caucho recuperado se sometió al proceso de pirólisis en donde se utilizó el reactor de flujo pistón (PFR) de la Universidad de los Andes de marca Thermolyne, modelo 79300 Tube Furnaces de 80g de capacidad, Bogotá, Colombia con una temperatura entre 375-525 °C, en atmósfera inerte de N₂, a un gradiente de calentamiento de 5 °C/min, y un tiempo tratamiento de 60 min.

4.4.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.

El producto se caracterizó mediante espectroscopia infrarrojo (IR) en la Universidad de la Sabana, el espectro fue detectado con un equipo Nicolet Magna-IR560, la muestra fue depositada en una película con Bromuro de sodio (KBr) y sujeta a 64 escaneos a una resolución de 4 cm⁻¹ en un rango de 400–4000 cm⁻¹ para obtener el espectro. Adicionalmente se analizó mediante cromatografía de gases la cual se llevó a cabo en un equipo Agilent Model 6890 Series II equipado con un detector de masas (GC–MS).

4.4.4 PREPARACIÓN DEL PRODUCTO ADHERENTE.

Se realizó la formulación del material adherente, dentro del desarrollo de producto se menciona que la formulación de un pegante incluye, tolueno, neopreno, dimetil, estereato de zinc y aditivos. La Pegantería LE S.A.S nos permitió homologar una de sus formulaciones reemplazando algunos de los componentes por los extractos obtenidos en el proceso de pirólisis de esta manera la formulación de ellos incluye resinas, aditivos activadores y conservantes para evitar la oxidación de algunos de los compuestos.

Tabla 2. Formulación del producto adherente. *Variación de la cantidad para el uso del extracto de la pirólisis.

Producto	Formulación convencional (ppcc)	Formulación utilizada (ppcc)
----------	---------------------------------	------------------------------

Tolueno	200	200*
Xileno	200	200*
Extracto de pirólisis de llantas	---	200
Caucho sintético	100	100
Resina fenólica	40-60	40-60
Activador de caucho (Óxido de Zinc)	4	4
Activador de Resina (Óxido de Magnesio)	5	5
Antioxidante	2	2

De esta manera en la tabla 2, se observa la formulación de los productos adherentes fabricados en La Pegantería LE S.A.S. de acuerdo con esto se realizó la formulación de dos pegantes en los cuales se modificó la cantidad de tolueno y xileno remplazándolo por el extracto obtenido en el proceso de pirólisis.

En un dispersor se colocó extracto de la pirólisis y resina hasta que esta se disolviera por completo, para lo cual se usó un activador de resina suministrado por la compañía, en otro dispersor se realizó la mezcla de tolueno, extracto de llanta de la pirólisis, caucho sintético y un activador de caucho, cuando la resina y el caucho en las respectivas mezclas estuvo completamente disuelto se procedió a la mezcla de las dos partes, hasta que esta quedo completamente homogénea tal como se puede ver en la figura 5. Para obtener una mezcla homogénea entre la fase de resina y la fase de caucho se utilizó un dispersor a 1500 rpm para dar la mejor consistencia y mezclado de las fases y los sólidos disueltos de la formulación.

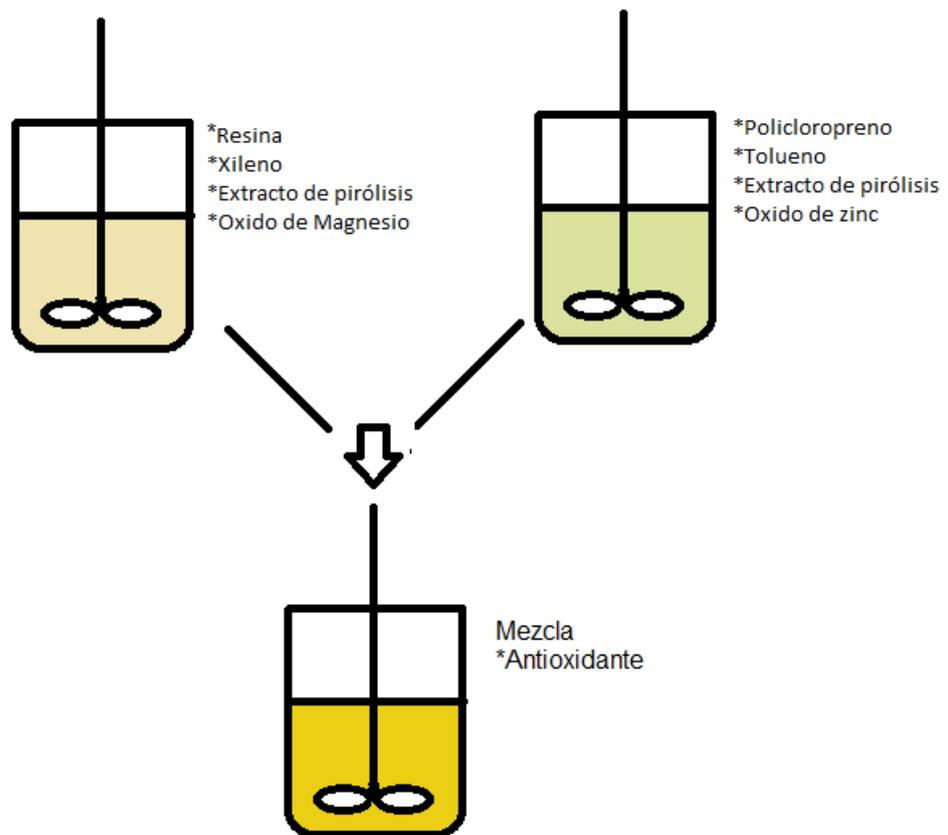


Figura 5. Proceso de elaboración de adhesivos.

Se realizaron dos productos adhesivos uno en el cual se remplazaba el disolvente por el extracto de la pirólisis en la mezcla de la resina y otro en la mezcla del caucho tal como se observa en la tabla 3.

Tabla 3. Formulación de los productos adherentes.

Producto	Formulación 1 (ppcc)	Formulación 2 (ppcc)
Tolueno	---	200
Xileno	200	---
Extracto de pirólisis de llantas	200	200
Caucho sintético	100	100
Resina fenólica	40-60	40-60
Activador de caucho (óxido de Zinc)	4	4

Activador de Resina (óxido de Magnesio)	5	5
Antioxidante	2	2

4.4.5 PRUEBAS DEL MATERIAL ADHERENTE Y COMPARACIÓN.

Se adquirieron 3 marcas de pegante comercial Incap, Thor, Urano, G y D, los cuales son pegantes amarillos de doble capa, que son usados en la industria del calzado y la marroquinería. Se realizaron pruebas de adhesión, en donde se determinó la fuerza de adherencia (F_a), la cual se llevó a cabo en materiales de cuero y caucho, mediante un ensayo de desprendimiento de acuerdo con la norma ASTM D413, en donde se colocan dos piezas de un tamaño de 10 cm x 6 cm se cubre con el material adhesivo en las dos superficies, y sobre una de las piezas se pone peso paulatinamente de 150 a 400 g antes del desprendimiento.

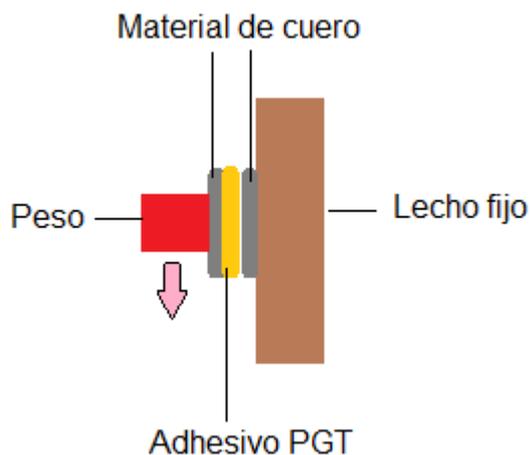


Figura 6. Esquema del método de fuerza de adherencia.

5. RESULTADOS

5.1 RECOLECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Se recolectaron 2 tipos de llantas de diferentes vehículos GSP2 y CHM217 (automóvil y camión), las cuales fueron obtenidas en un depósito de llantas en el occidente de la ciudad de Bogotá, Colombia. Luego de realizar la trituration mecánica se obtuvieron piezas de tamaños similares. Sin embargo, luego de obtener las muestras de los dos vehículos se observó que se podía recuperar una mayor cantidad de caucho de las llantas de camión, lo cual aparentemente se debe a las especificaciones técnicas que requieren los neumáticos de este tipo de vehículos ya que las condiciones a las cuales son sometidas son de mayor trabajo. Luego de la obtención de las muestras, estas se sometieron al proceso de pirólisis.

5.2 PROCESO DE PIRÓLISIS

De acuerdo con algunos autores, la temperatura de conversión de los residuos de llanta en el proceso de pirólisis está entre 300 a 800°C, sin embargo, Danon (2015) y Czajczynska (2017) en sus resúmenes señalan que en un rango mayor a 350°C y 550°C se obtiene una mayor fase líquida. Por este motivo se evaluó a 4 temperaturas dentro de este rango y así determinar la mejor temperatura de conversión tal como lo muestra la Figura 6.

Durante el proceso de pirólisis se realizaron dos replicas para cada una de las muestras y la desviación estándar para los rendimientos de ± 2.3 , ± 2 y ± 1.3 correspondiente a cada una de las muestras de los dos tipos de llantas. Adicionalmente se obtuvieron tres tipos de productos: sólidos, líquidos y gases, en donde los compuestos de interés se presentan en la fase líquida por lo tanto los rendimientos estuvieron entre 47-51%, tal como se puede observar en la Figura 5 la cual muestra el promedio del producto en cada una de las fases.

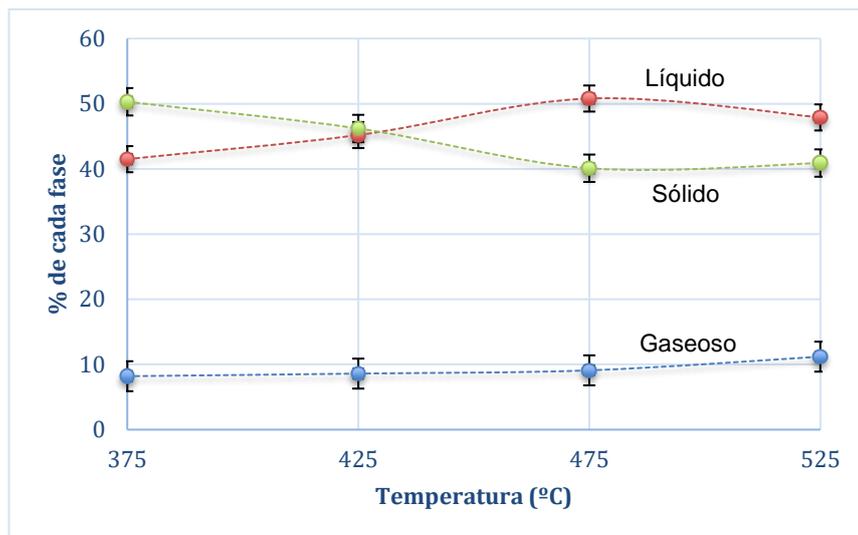


Figura 7. Efecto de la temperatura en el rendimiento del producto de diferentes fases.

Adicionalmente en la Tabla 2, se puede evidenciar que el rango de temperatura de 425-525°C como se menciona antes algunos autores como J. Han demuestran que este rango de temperatura es favorable para la obtención de compuestos hidrocarburos por lo tanto se realiza un ensayo de cada una de las muestras a 4 temperaturas, 375, 425, 475 y 525°C, temperaturas seleccionadas ya que se encuentran dentro del rango descrito anteriormente, además corresponden a las temperaturas sugeridas por el Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría (GSPC), quienes han trabajado en la obtención de carbones activados a partir de llantas, y partiendo de su experiencia nos sugieren estas temperaturas para la elaboración de los ensayos. Tal como se evidencia se presenta el punto máximo de rendimiento a una temperatura de 475°C, en donde la conversión de producto en fase líquida es mucho mayor. Adicionalmente la fase gaseosa aumenta a medida que aumenta la temperatura lo cual es lógico ya que al aumentar la temperatura mayor cantidad de los compuestos se volatilizan.

Tabla 4. Promedio del producto obtenido en cada una de las fases para llantas de automóvil GSP2.

	(g)	T (°C)	(min)	% wt L (±2.3)	% wt G (±2)	% wt S (±1.3)
1	79.9	475	480	48,5	11,6	39,9
2	80.3	475	480	46,9	12,2	40,9

Tabla 5. Promedio del producto obtenido en cada una de las fases para llantas de camión CHM217.

	(g)	T (°C)	(min)	% wt L (±2.3)	% wt G (±2)	% wt S (±1.3)
1	81.2	475	480	50.8	9.8	39.4
2	80.2	475	480	47.6	9.3	43.1

Según los resultados presentados en la Figura 5, se puede evidenciar que a una temperatura de 475°C se puede obtener una mayor cantidad de la fase líquida, o mayor recuperación de esta fase, de acuerdo con algunos autores [Wei-Cheng Wang (2016); Ertaç, Hürdoğan (2017)] la temperatura en la cual se obtiene mayor rendimiento de la fase líquida es entre 450 y 500°C, tal como se pudo evidenciar. Adicionalmente en las pruebas realizadas la cantidad de la fase líquida de las llantas de camión siempre fue mayor que las de automóvil como se evidencia en las tablas 2 y 3, consideramos que esto es gracias a la composición de las llantas de camión las cuales debido a sus especificaciones técnicas contienen mayor cantidad de caucho que las de otros tipos de vehículo.

5.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.

Para la caracterización del producto se realizó cromatografía de gases (CG/MS) y FT-IR, de esta manera se evidenció que la fase líquida presenta una gran cantidad de compuestos en donde se encontraron aproximadamente unas 300 especies en la fase líquida obtenida como producto de la pirólisis de las llantas, tal como lo sugiere Undri [A. Undri et al. (2013)] quienes identificaron una cantidad cercana a la identificada aquí, por otra parte, los principales compuestos están expuestos en la Figura 6 y en la Tabla 4.

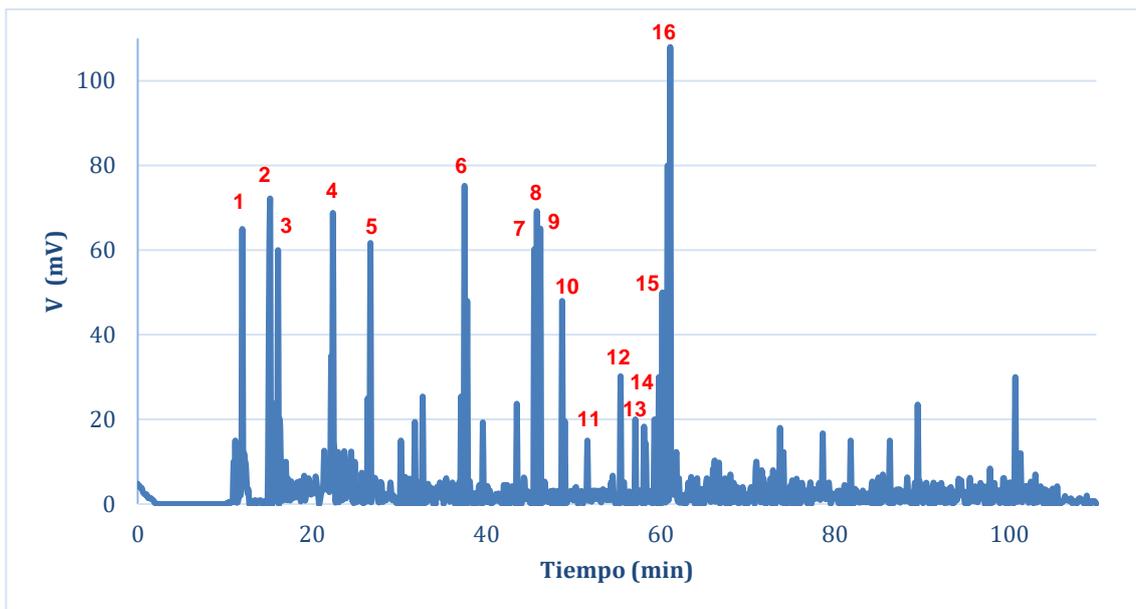


Figura 8. Cromatografía de gases.

Tabla 6. Componentes de las llantas de camión identificado por cromatografía de gases acoplada con espectroscopia de masas (GC-MS)

No	Compuesto
1	2-Butene-trans
2	1,3-Pentadieno
3	3-Metil-1-Hexano
4	Benceno
5	Tolueno
6	Xileno
7	1,3-Dimetilbenceno
8	1,4-Dimetilbenceno
9	Estireno
10	1,2-Dimetilbenceno
11	1,2,3-Trimetilbenceno
12	1,2,4-Trimetilbenceno
13	1,3,5-Trimetilbenceno
14	1-etil-3metilbenceno
15	1,2,4,5-tetrametilbenceno
16	limoneno

Los compuestos mayoritarios corresponden a los derivados de benceno y aromáticos con un anillo. Sin embargo, los compuestos de interés se encuentran en tiempos de retención cortos los cuales corresponden a butadieno, tolueno, xileno y benceno, en primer lugar, ya que el primero de estos es un compuesto precursor de cloropreno ampliamente utilizado en la fabricación de adherentes, por otra parte los otros componentes son disolventes también presentes en estos productos.

Por otra parte, el análisis infrarrojo (IR) se puede ver en las gráficas 2 a 5.

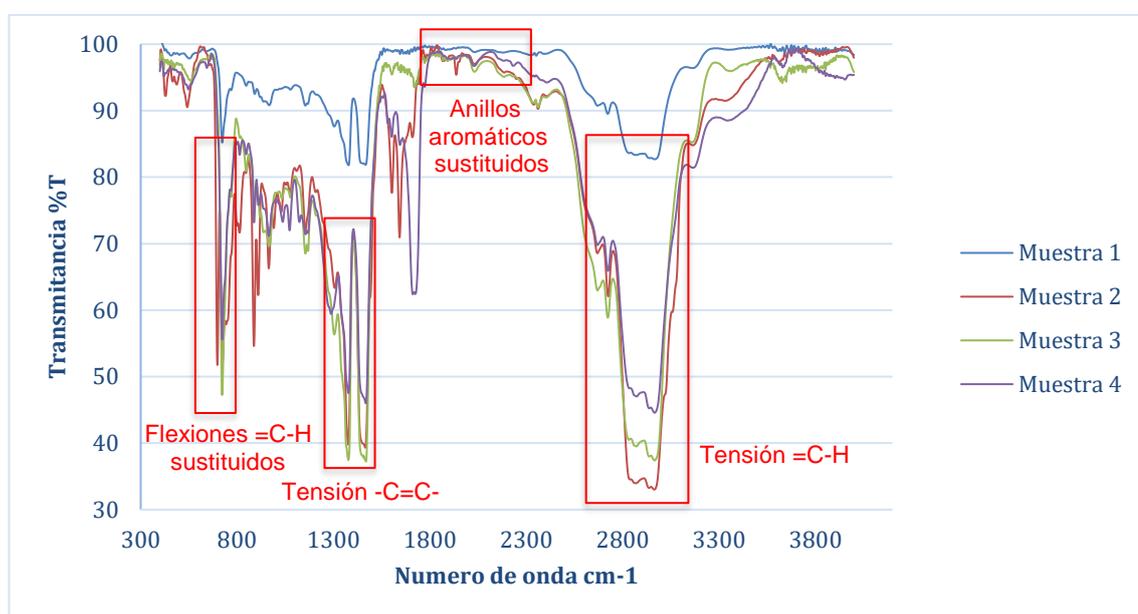


Figura 9. Espectro IR. **Muestra 1.** Llanta de automóvil a 475°C. **Muestra 2.** Llanta de camión a 475°C. **Muestra 3.** Llanta de camión a 525°C. **Muestra 4.** Llanta de automóvil a 525°C.

El análisis IR de cada producto líquido evidencia la presencia de grupos alcano/alquilo, alquenos y grupos arilo. Las frecuencias de los alquilos están presentes a: 2957 (s), 2924 (s) y 2770 (s), 1452 (m) (metileno C-H) y 729 (w) (metileno $-(CH_2)_n$) cm^{-1} . Las frecuencias de los grupos alquenos se pueden encontrar en: 3080 (w) (vinil terminal), 3026 (w) (cis, o trans C-H), 1641 (w) (alquenos C=C) cm^{-1} . Las frecuencias de los grupos aromáticos se observan en: 3000 (w), 1720 (w), 1605 (anillo aromático), 1377 (m), 1030 (w), 991 (w) y 964 (w) (enlace aromático C-H plano) cm^{-1} , los cuales coinciden con los resultados presentados por Danon et al. (2015) debido a la presencia de compuestos

aromáticos derivados del hidrocarburo como el benceno, tolueno, xileno, cadenas carbonatadas como el buteno, pentadieno, entre otros.

Del mismo modo se realizó análisis termogavimétrico de las 4 muestras obtenidas, como se puede observar en la figura 7.

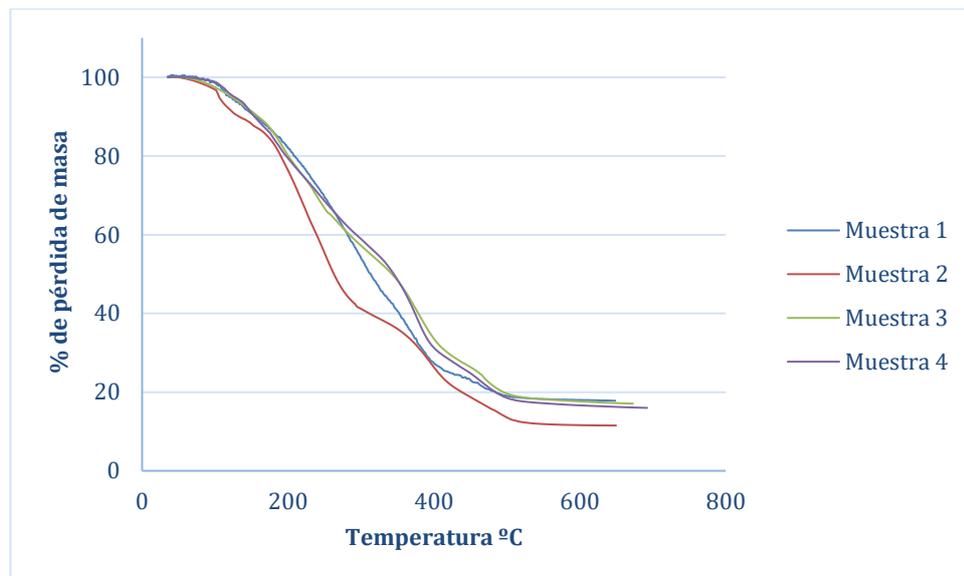


Figura 10. Termográmico. **Muestra 1.** Llanta de automóvil a 475°C. **Muestra 2.** Llanta de camión a 475°C. **Muestra 3.** Llanta de camión a 525°C. **Muestra 4.** Llanta de automóvil a 525°C.

El análisis realizado de TGA evidencia una descomposición térmica entre los 100 y los 500°C, un poco menor al rango mencionado por J. Han el cual define 4 etapas de descomposición, la primera etapa se produjo a una temperatura inferior a 100°C, pérdida de una masa pequeña la cual se debe a la vaporización del agua, bastante lógico ya que el agua incluida se evapora a 100°C, luego de esto se podría hablar de una descomposición entre los 100 y los 350°C debido a la descomposición del caucho natural; otra fase de descomposición de los 350 a los 500°C relacionada con la descomposición del caucho sintético. Y una última etapa por encima de 500°C en donde la pérdida de peso es mínima.

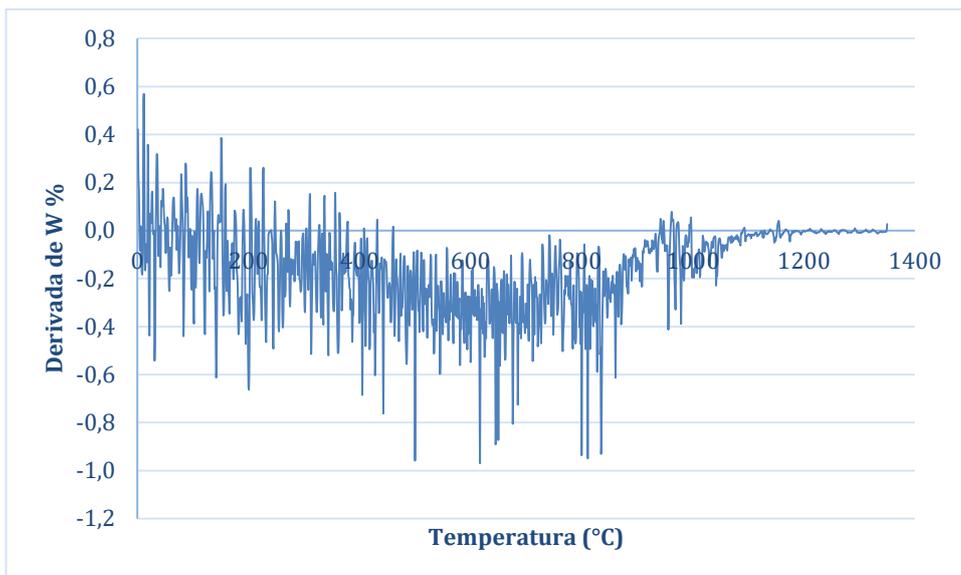


Figura 11. DTGA.

En la figura 11 se puede observar la derivada del TGA en donde se puede observar que ocurre un cambio de fase en los extractos de la pirólisis con una curva primaria. Principalmente en un rango de 200 a 800 °C, lo cual se debe a la alta variedad de compuestos presentes en una llanta, desde cauchos hasta pequeñas partes metálicas que se pueden presentar después de la molienda y clasificación de los pedazos de llanta que se ponen en el reactor.

5.4 PREPARACIÓN DEL PRODUCTO ADHERENTE.

Se realizó la preparación de dos productos adhesivos, uno reemplazando el xileno en la activación de la resina y otro reemplazando el tolueno en la activación del caucho sintético; de esta manera se observó que al reemplazar el tolueno el caucho no se disolvía por completo y no se activaba, esto se demostró ya que al realizar la mezcla total de la solución de resina y la de caucho no se mostraba consistencia y quedaban grumos del caucho sin disolver.

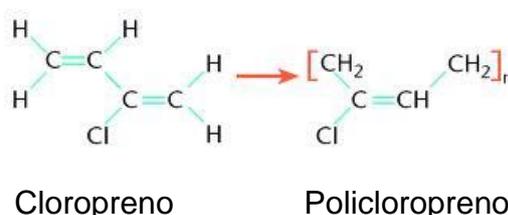


Figura 12. Formula del caucho usado en la elaboración de pegantes.

De esta manera solo se puede incluir el extracto en la disolución de la resina, y al realizar la mezcla de las dos partes se observa un producto homogéneo de color amarillo lechoso, no se muestra rápida precipitación de los sólidos disueltos como en los productos elaborados normalmente por la empresa.

5.5 PRUEBAS DEL MATERIAL ADHERENTE Y COMPARACIÓN

De esta manera se formuló un compuesto estable llamado PGT, el cual fue comparado con cuatro productos comerciales, y con los cuales se realizaron pruebas básicas de adherencia como se puede ver en la Fotografía 1 y 2.



Fotografía 1. Productos para comparación



Fotografía 2. Ensayos de adherencia y cohesión

Para cada uno de los productos se realizó el proceso, en donde el que menos resistió se despegó a los 150g de peso sometido mientras que el que más adherencia tuvo llegó a un peso de 400g. Para obtener valores de comparación adecuados se realizó la misma prueba con los 5 productos sin realizar replicas, los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 7. Ensayos de Adherencia

Producto	Fa (N/m ²)
Incap	6.21
Thor	4.90
Urano	5.71
G y D	2.45
PGT	6.53

De esta manera se puede determinar que los mejores productos en adherencia son el PGT, Urano e Incap, los cuales mostraron una fuerza de adherencia mayor a 6; La Pegantería LE S.A.S nos indica que para un pegante tipo bóxer la fuerza de adherencia debe ser superior a 6 N/m², lo cual nos indica que los productos obtenidos presentan una fuerza de adherencia superior a la base dada.

Adicionalmente como se puede evidenciar en la fotografía 2, la fuerza de cohesión y adhesión en el pegante formulado, PGT, mantuvo la mayor cantidad de material en una sola cara de la muestra, es decir que el material fue arrastrado a un solo lado lo cual es característico en este tipo de productos.

De esta manera se obtiene un producto competitivo a nivel comercial ya que satisface las necesidades de adherencia de materiales usados en la industria del calzado y la marroquinería, por lo tanto, es factible el uso de materiales reciclados para la elaboración de pegamentos.

Adicionalmente se realizó una prueba piloto en tres industrias de calzado, Industria Colombiana de Calzado BLY S.A.S, Manufacturas Gómez Díaz S.A.S y Naylans Shoes S.A.S, en donde se puede evidenciar que la inclusión del producto obtenido fue satisfactoria de acuerdo con las necesidades de estas empresas.

Teniendo la formulación del producto PGT, se considera que el proceso más costoso es la inversión de un equipo de pirólisis para la conversión de mayor cantidad de llantas para la producción en masa del extracto, sin embargo, a nivel laboratorio teniendo ya el equipo solo se requiere el uso energético y el gas inerte que se utiliza en el proceso, lo cual representó el mayor costo del producto. Por otra parte, no se requiere compra de la materia prima ya que de hecho hay leyes que obligan a las industrias fabricantes de llantas a disponer estos recursos de una manera adecuada lo cual puede solventar el costo energético versus la compra de materia prima para el proceso. Los otros aditivos hacen parte del costo normal del producto ya que se usan constantemente en la fabricación de otros productos por lo cual no representa un aumento en el costo del producto.

De acuerdo con el método usado en La Pegantería LE SAS, el costo por absorción se lleva a cabo teniendo en cuenta todos los procesos de la producción del pegante: algunos proveedores de equipos de pirólisis de llantas a gran escala asegura que el costo para el tratamiento de 400 kg de llanta en un equipo de

rendimiento medio es de USD28, sin embargo el equipo usado tiene una capacidad de 80g por lo cual se puede escalar el costo y queda en USD 0.0056 teniendo en cuenta la tasa actual es aproximadamente 16 pesos por 80 g de tratamiento en el equipo. Del cual se obtiene un 50% de conversión como se pudo observar anteriormente. Es decir que el costo de 40g del extracto es de \$16. A continuación se presenta una tabla con las cantidades y los precios de los productos requeridos para la formulación:

Tabla 8. Costo de los productos requeridos en la formulación del producto.

Producto	Precio x g
Costo extracto	\$16
Disolvente	\$3.5
Caucho	\$28
Resina	\$ 8
Activador caucho	\$0.5
Activador resina	\$0.8
aditivos	\$0.2

Ahora bien, de acuerdo con lo requerido en la formulación el costo total del producto teniendo en cuenta únicamente materias primas y el envase es de \$650 para una presentación de 34 g.

De esta manera se realizó una comparación cuantitativa tal como se puede observar en la Tabla 7, en donde se muestra una comparación del precio comercial de venta de cada uno de los productos y el precio que costaría el desarrollo de este producto adherente.

Tabla 9. Valor por gramo de los productos comparativos.

Producto	Valor (xg)
Incap	\$60
Thor	\$36
Urano	\$60

G y D	\$40
-------	------

Tabla 10. Comparación de costos del producto adherente obtenido frente a los productos comerciales

Nombre del producto	Costo comercial (x 25 g)
Incap	\$1.500
Thor	\$900
Urano	\$1.500
G y D	\$1.000
Muestra	\$850

Tal como se puede observar, el costo de producción del pegante con las características necesarias para funcionamiento en la industria del calzado y la marroquinería mediante el proceso de pirólisis es mucho más económico que el producto comercial lo cual nos invita a desarrollar productos funcionales a partir del reciclaje de neumáticos.

De esta manera es posible afirmar que queda un amplio camino por recorrer en la búsqueda de nuevos productos a partir de las llantas recicladas teniendo en cuenta que también se puede realizar purificación de cada uno de los componentes que se encuentran en el extracto de la pirólisis, ya que con una purificación de cada uno de estos se podrían remplazar compuestos derivados del petróleo para otras industrias, así mismo las otras fases no estudiadas del proceso (sólida y gaseosa) pueden ser de gran utilidad a nivel industrial, uno de los ejemplos es el alto estudio de llantas con agregados bio másicos para la fabricación de carbones activados y uso de gases como combustible. [J. Hana, et al. (2018)]

6. CONCLUSIONES

Es posible concluir que los residuos de llanta son útiles para la fabricación de productos adherentes ya que se puede obtener una fase líquida rica en compuestos hidrocarburos utilizados en la fabricación de pegantes, de esta manera la mejor temperatura para la obtención la mayor cantidad de la fase líquida es de 475 °C, del mismo modo la mayor cantidad de extracto recuperado la presentan las llantas de camiones ya que presentan especificaciones técnicas que favorecen la presencia de productos hidrocarburos que se pueden usar en la elaboración de materiales adherentes.

Por otra parte, los productos obtenidos presentaron una fuerza de adhesión de 6.53, el cual corresponde al de los productos comercialmente utilizados, además de esto el precio de fabricación de este material es menor al 40% respecto a productos comerciales ampliamente usados en la industria del calzado y la marroquinería. Lo cual brinda una solución para reducir la contaminación con desechos de llantas.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Florez, J. Gabriel. (2004). Sistema de costeo. *Universidad Jorge Tadeo Lozano*.
- Agencia Central de Inteligencia. (2018). The world factbook. Recuperado de: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2244rank.html>. 20 de mayo del 2018.
- Asociación Colombiana de Industriales del Calzado, el Cuero y sus Manufacturas. (2016). ¿Cómo va la industria? Recuperado de: <https://www.acicam.org/como-va-el-sector>. 21 de mayo del 2018.
- A. M Al-Lal, D. Bolonio, A. Llamas, M. Lapuerta, L. Canoira. (2015). Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics. *Fuel*, **150** 208-216.
- B. Danon, P. van der Gryp, C.E. Schwarz, J.F Görge. (2015). A review of dipentene (DL-limonene) production from waste tire. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **112** 1-13.
- B. S. Thomas, R. C. Gupta. (2015). Long term behaviour of cement concrete containing discarded tire rubber. *Journal of Cleaner Production*, 102 78-87.
- Ertaç, Hürdoğan, Coskun Ozalpa, Osman Kara, Mustafa Ozcanli. (2017). Experimental investigation on performance and emission characteristics of waste tire pyrolysis oilediesel blends in a diesel engine. *international journal of hydrogen energy* **42** 23373-23378.
- F. Abnisa, W. Mohd. (2015). Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm Shell and scrap tire. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **112** 1-13.
- G. G. Choi, S. H. Jung, S. J. Oh, J. S. Kim. (2014). Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char. *Fuel Processing Technology*, **123** 57-64.
- J. Hana, W. Lia, D. Liua, L. Qina, W. Chena, F. Xinga. (2018). Pyrolysis characteristic and mechanism of waste tyre: A thermogravimetrymass spectrometry analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **129** 1–5.
- J. Park, N. Díaz-Posada, S. Mejía-Dugand. (2018). Challenges in implementing the extended producer responsibility in an emerging economy: The end-of-life tire management in Colombia. *Journal of Cleaner Production*. **189** 754-762.
- L. Asaroa, M. Grattona, S. Segharb, N. Aït Hocinea. (2018). Recycling of rubber wastes by devulcanization Resources. *Conservation & Recycling*. **133** 250–262.
- M. F. Laresgoiti, I. de Marco, A. Torres, B. Caballero, M.A. Cabrero, M.J. Chomón. (2000). Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **55**.
- O. Onay, H. Koca. (2015). Determination of synergetic effect in co-pyrolysis of lignite and waste tyre. *Fuel*, **150** 169-174.
- P. Duan, B. Jin, Y. Xu, F. Wang. (2015). Co-pyrolysis of microalgae and waste rubber tire in supercritical ethanol. *Chemical Engineering Journal*, **269** 262–271.

Portafolio. (2018). Identifican 20 mercados para el cuero y el calzado. Recuperado de: <http://www.portafolio.co/economia/los-mercados-identificados-para-el-cuero-y-el-calzado-513770>. 05 de marzo del 2018.

V. Sahajwalla, M. Zaharia, M. Rahman, R. Khanna, N. Saha-Chaudhury, P. O’Kane, J. Dicker, C. Skidmore, D. Knights. (2011). Recycling rubber tyres and waste plastics in EAF steelmaking. *Steel Res. Int.* **82** 566-572.

V. Torretta, E.C. Rada, M. Ragazzi, E. Trulli, I. A. Istrate, L. I. Cioca. (2015). Treatment and disposal of tyres: Two EU approaches. A review. *Waste Management*, **45** 152-160.

Wei-Cheng Wang, Chi-Jeng Bai, Chi-Tung Lin, Samay Prakash. (2016). Alternative fuel produced from thermal pyrolysis of waste tires and its use in a DI diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, **93** 330–338.

Z. Derakhshana, M. T. Ghaneiana, A. H. Mahvib, G. Oliveri Contid, M. Faramarziane, M. Dehghanif, M. Ferranted. (2017). A new recycling technique for the waste tires reuse. *Environmental Research*, **158** 462–469.