

# *Propiedades dieléctricas y mecánicas del polietileno de alta densidad (HDPE) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR)*

R. Mujal-Rosas<sup>1</sup>, J. Orrit-Prat<sup>2</sup>, M. Marin-Genesca<sup>1</sup>, Ahmed Rahhali<sup>3</sup>, X. Colom-Fajula<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Dept. Ingeniería Eléctrica, EUETIT-UPC, Colom, 1 Terrassa - 08222 Spain. <sup>2</sup> Dept. Ingeniería Nuclear, ETSEIAT-UPC, Colom, 11 Terrassa - 08222 Spain. <sup>3</sup> Dept. Ingeniería Química, EUETIT-UPC, Colom, 1 Terrassa - 08222 Spain

*Propietats dielèctriques i mecàniques del polietilè d'alta densitat (HDPE) reforçat amb pneumàtics fora d'ús (GTR)*  
*Dielectric and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) reinforced with used tires (GTR)*

*Recibido: 16 de febrero de 2010; revisado: 18 de junio de 2010; aceptado: 28 de junio de 2010*

## RESUMEN

La eliminación o reciclado de los neumáticos utilizados constituye hoy en día un grave problema medioambiental, y aunque se ha avanzado en su estudio, existiendo diversos métodos para su reciclaje como la trituración mecánica, que separa el caucho vulcanizado del acero y las fibras permitiendo su utilización en diversas aplicaciones industriales, el gran volumen de neumáticos hace necesario encontrar nuevas fórmulas que permitan ayudar a la eliminación del excedente de este material de rechazo.

En este artículo se propone una nueva forma para el aprovechamiento del neumático reutilizado (GTR), utilizando el polvo de este neumático como refuerzo y el polietileno de alta densidad reciclado (HDPE) como matriz, creando un nuevo compuesto, el cual para ser útil en la industria debe mantener dentro de unos valores aceptables las propiedades dieléctricas y mecánicas del polímero original. Concretamente, el polvo de los neumáticos reutilizados resultado de los procesos industriales de molienda, es separado por tamizado en tres categorías de tamaño de partículas (<200  $\mu\text{m}$ , 200-500 $\mu\text{m}$ , y >500  $\mu\text{m}$ ), y mezclado con el HDPE en diversas concentraciones (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% y 70% de GTR) para así determinar su comportamiento mediante los ensayos dieléctricos y mecánicos, realizados en un rango de temperaturas que varía desde los 30°C hasta los 130°C, y con unas frecuencias desde 1·10<sup>-2</sup> Hz, hasta 1·10<sup>7</sup> Hz. Mediante los ensayos dieléctricos se han analizado la permitividad, la conductividad, el factor de pérdidas dieléctricas, el módulo dieléctrico etc., mientras que con los ensayos mecánicos de Tracción-Deformación, se han analizado el Módulo de Young, la tensión a la tracción, y la elongación y energía a la rotura.

**Palabras clave:** Neumático reciclado; compuesto HDPE/GTR; propiedades dieléctricas; propiedades mecánicas.

## SUMMARY

The disposal or recycling of used tires nowadays constitutes a serious environmental problem and although its study has advanced and various methods of recycling exist such as grinding (which separates the rubber vulcanized from the steel and fibres enabling it to be used in diverse industrial applications) the huge volume of tires makes it necessary to find new formulae which help to dispose of the surplus of this rejected material.

This article proposes a new way to utilize re-used tires (GTR), using the tire powder as a reinforcement and recycled high density polyethylene (HDPE) as a matrix, creating a new compound which in order to be useful in industry must remain within acceptable values for the dielectric and mechanical properties of the original polymer. Specifically, the reused tire dust resulting from milling industrial processes, is separated by sieving into three categories of particle size (<200  $\mu\text{m}$ , 200-500 $\mu\text{m}$ , and >500  $\mu\text{m}$ ), and mixed with the HDPE in different concentrations (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% and 70% GTR) and then to determine its behavior by means of electrical, mechanical, thermal and microstructure tests, undertaken at a range of temperatures varying from 30°C to 130°C, and with frequencies from 1·10<sup>-2</sup> Hz, to 1·10<sup>7</sup> Hz. By means of dielectric tests the permittivity, the conductivity, the factor of dielectric loss, the electric modulus, etc., have been analyzed, while in the mechanical stress-strain tests, the Young modulus, Tensile stress, toughness and energy at break have been examined.

**Key words:** reused tyres (A); HDPE recycling (A); mechanical properties (B); dielectrical properties (B).

## RESUM

L'eliminació o reciclat dels pneumàtics utilitzats representa actualment un greu problema mediambiental, i, malgrat que s'ha avançat en el seu estudi, existint diversos mètodes

des del seu reciclatge com és la trituració mecànica, que separa el cautxú vulcanitzat de l'acer i les fibres permetent la seva utilització en diverses aplicacions industrials, el gran volum de pneumàtics fa necessari trobar noves fórmules que ajudin a l'eliminació de l'excedent d'aquest material de rebuig.

En aquest article es proposa una nova forma d'aprofitament del pneumàtic de rebuig (GTR) mitjançant al creació d'un nou compost, utilitzant pols d'aquest pneumàtic com a reforç i polietilè d'alta densitat reciclat (HDPE) com a matriu, el qual, per ser útil a la indústria, ha de mantenir les propietats dielèctriques i mecàniques del polímer original dins d'uns valors acceptables. Concretament, la pols dels pneumàtics originals reutilitzats, resultat dels processos de moldre, és separat per tamisat en tres mides de partícula (<200 µm, 200-500µm, i >500 µm) i mesclat amb el HDPE en diverses concentracions (0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 50% i 70% de GTR), per així determinar el seu comportament mitjançant els assaigs dielèctrics i mecànics realitzats en un rang de temperatures que varia des dels 30°C fins als 130°C, i amb unes freqüències des dels  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz, fins als  $1 \cdot 10^7$  Hz. Mitjançant els assaigs dielèctrics s'han analitzat la permitivitat, la conductivitat, el factor de pèrdues dielèctriques, el mòdul dielèctric, etc., mentre que amb l'assaig mecànic de Tracció-Deformació, s'han estudiat el mòdul de Young, la tensió a la tracció, i l'elongació i energia al trencament.

**Paraules clau:** pneumàtic reciclat; compost HDPE/GTR; propietats dielèctriques; propietats mecàniques.

## 1. INTRODUCCIÓ

El important problema de la acumulació de pneumàtics utilitzats [1] [2] [3] ha impulsat els esforços de la comunitat científica internacional per proporcionar solucions destinades a la recuperació i reutilització. Molts materials plàstics inclouen elastómers per millorar la tenacitat: en general un polímer termoplàstic o termoestable actua com a matriu i el elastómer com a fase dispersa [4] [5] [6]. Per altra banda, com en altres mesclades de polímers bifàsics [7] [8], la compatibilitat interfacial entre els components és important per aconseguir les propietats deseades. En el cas dels elastómers reciclats, quan se mesclen amb el HDPE, la compatibilitat esperada és baixa. Una forma d'augmentar la compatibilitat entre els components passa per reduir el grau de creuament del GTR mitjançant el desvulcanitzat [9] [10] [11] [12]. Una altra forma d'augmentar la unió interfacial és mitjançant pretraments amb àcids [13], que produeixen a la superfície del elastómer uns microporos que faciliten la unió entre fases [14] [15], però aquest mètode encareix el producte final, a part de tenir una feble influència en la millora de les propietats del compost. Millors resultats ofereix l'utilització de diferents mides de partícula del reforç, no combinats sinó separats en tres categories diferents, sent aquesta l'alternativa estudiada en aquest treball [15]. No obstant, al estar limitats els mides de partícula per les procediments tècnics de pulverització, se ha optat per una forma simple i econòmica per obtenir la classificació en les tres mides de partícula deseades (<200µm, 200µm-500µ, i >500µm), com és el tamisat, encara que aquest mètode presenta el inconvenient de l'aprovechament de solament una part de la quantitat inicial del GTR.

El objectiu del present estudi se centra en buscar una nova aplicació per al GTR mesclat amb el HDPE reciclat, comprovant fins a quins valors de concentració admet el nou compost, mantenint dins d'uns valors acceptables les seves propietats dielèctriques i mecàniques inicials [16] [17] per poder ser així utilitzat en diverses aplicacions industrials. Per això, se han analitzat diverses concentracions de HDPE/GTR (des de 0% fins al 70% de GTR), amb les tres mides de partícula indicades.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Materials

El HDPE utilitzat és un compost blanc format per grans de mida 1-2 mm, tipus Alcudia 480-B de Repsol, amb un índex de fluïdesa de 1.35 g/min i una densitat de 960 kg/m<sup>3</sup>, el qual està dissenyat especialment per a la fabricació per extrusió-soplada de botelles de llet. El pneumàtic fora d'ús (GTR), amb una mida de partícula menor de 700µm, va ser proporcionat per Alfredo Mesalles (Espanya) verificant-se mitjançant anàlisis amb la TGA que el seu contingut de negre de fum estava al voltant del 35%. El GTR original va ser separat per tamisat en tres categories de partícules: <200 µm, 200-500 µm, i >500 µm. Tots els productes químics utilitzats són de qualitat.

### 2.2 Preparació del compost

El pols de pneumàtics reutilitzats va ser secat en un forn a 100°C durant 24 h. Per a cada mida de partícula, sis mostres del compost HDPE/GTR van ser preparades variant la seva composició (5, 10, 20, 40, 50 i 70% de GTR). El procés de mesclat va ser realitzat amb una màquina Brabender, a 153°C per evitar la degradació del polímer, i amb un temps de mescla limitat a 4 min. Les laminades de HDPE/GTR (170 x 170 x 2mm<sup>3</sup>) van ser obtingudes utilitzant una premsa de plats calents a 100kN i 170°C durant 10 min. L'etapa de refrigeració va ser realitzada amb un circuit tancat d'aigua calenta, el qual va ser dut a terme a la mateixa premsa i a la mateixa pressió durant 5 min. Les mostres per a les proves van ser adequadament configurades segons les especificacions de la Norma ASTM-D-412-98. Una mostra de HDPE pur també va ser preparada amb els mateixos requisits a fi d'obtenir resultats comparables.

### 2.3 Anàlisi mecànic

El assaig de Deformació-Tracció va ser dut a terme mitjançant una màquina universal Instron 3366 seguint les especificacions de la Norma ASTM-D-412-98. La velocitat de l'assaig va ser de 50 mm/min. La temperatura de les proves va ser de 23±2°C amb una humedat relativa del 50±5%. El estudi de les propietats mecàniques, en funció de la concentració de GTR a la matriu i de les diferents mides de partícula, inclouen el Mòdul de Young, la tensió a la tracció i l'elongació i energia a la rotura. Cinco probetes per assaig van ser utilitzades, sent calculada la mitjana i la desviació estàndard per a cada magnitud, despreciant-se les probetes que per el valor obtingut demostraven ser defectuoses.

### 2.4 Anàlisi dielèctric

El anàlisi dielèctric se ha realitzat solament amb les partícules de mida inferior a 200µm, per ser les que millors

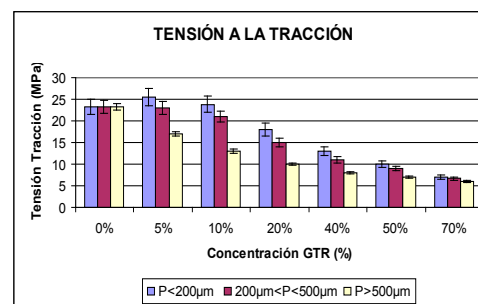
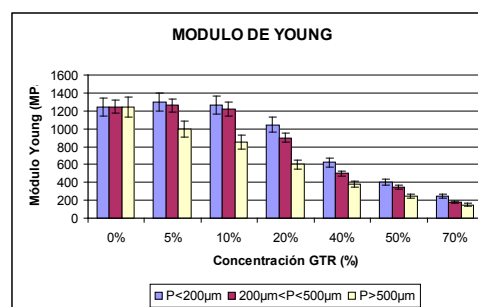
resultados ofrecen en todos los ensayos previos. Los parámetros y magnitudes dieléctricas fueron medidas mediante un análisis dieléctrico (DEA) equipado con el equipo BDS40, que lleva incorporado un sensor de temperatura Novotherm de Novocontrol, utilizando un molde de compresión de 2cm de diámetro y 200 $\mu$ m de espesor. Las medidas fueron tomadas en un rango de frecuencias entre 1 $\cdot$ 10<sup>-2</sup> y 3 $\cdot$ 10<sup>6</sup> Hz, con una variación de la temperatura entre 30 y 120°C, y a una velocidad de 3°C/min, utilizando sensores de placas paralelas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Propiedades mecánicas

La figura 1 muestra los resultados de las propiedades mecánicas determinadas mediante el ensayo de Deformación-Tracción. Estas propiedades se analizaron con las diferentes concentraciones de GTR y para los tres tamaños de partículas en los que se ha clasificado el GTR, en la matriz del HDPE [18] [19].

La figura 1-a se representa el Módulo de Young del compuesto, en el que, en contraste con otros materiales formados por adición de elastómeros, el GTR provoca una disminución tanto de la capacidad de deformación, como de la ductibilidad y la plasticidad de la matriz del HDPE [6] [20]. Se observa que la rigidez (para concentraciones de hasta el 10% de GTR), aumenta con respecto al HDPE original (5-8%) para pequeños tamaños de partículas (<200 $\mu$ m), y se mantiene prácticamente igual para partículas de 200-500 $\mu$ m. Esto es debido a que las partículas grandes proporcionan una mayor probabilidad de grietas, mientras que las partículas pequeñas desarrollan pequeñas microfisuras por debajo de la longitud crítica. Esto resulta evidente en el caso de partículas por encima de los 500 $\mu$ m, mostrando un descenso significativo de los valores de las propiedades mecánicas en todos los casos estudiados (descensos del 20-35% para concentraciones del 5-10% respectivamente). Además, la posibilidad de sufrir una aglomeración con partículas de mayor tamaño durante el proceso de fusión debe ser considerada. Cuando el contenido de los neumáticos reutilizados aumenta, la adhesión interfacial se debilita provocando una disminución de la rigidez en todos los casos ya que en principio la matriz del HDPE es un termoplástico semicristalino y la carga una mezcla de materiales plásticos, metales y otros componentes como el azufre, pero después de la mezcla y procesado dentro de las condiciones de fabricación, el compuesto se transforma en un nuevo material químicamente diferente. En este caso, no importa demasiado el tamaño de las partículas. Para concentraciones del 40% y 70% en GTR los valores son 3 y 5 veces menores que los del HDPE puro.



**Figura 1.** a) Módulo de Young (MPa) y b) Tensión a la Tracción (MPa), para diferentes concentraciones del HDPE/GTR y tamaños de partícula.

La figura 1-b, muestra la tensión a la tracción, la cual sigue un comportamiento similar al Módulo de Young. Así, para concentraciones bajas del GTR (5-10%) y pequeños tamaños de partícula, el valor de la tensión a la tracción aumenta ligeramente (4-8%), mientras que a partir de concentraciones mayores del 10% los valores caen de forma pronunciada, lo que demuestra la mala compatibilidad entre componentes cuando se aumenta el porcentaje de refuerzo o bien el tamaño de la partícula. Para concentraciones del GTR del 20% la resistencia a la tracción disminuye un 25% para partículas de menos de 200  $\mu$ m, y un 35% para partículas de tamaños entre 200 $\mu$ m-500 $\mu$ m. Para concentraciones mayores (40% de GTR), los valores se estabilizan, no importando en esta ocasión el tamaño de las partículas, con valores unos 2.5 veces inferiores a los del HDPE puro. En el caso de tamaños de partículas superiores a 500  $\mu$ m, incluso para bajas concentraciones de GTR (5%), la resistencia a la tracción disminuye un 25%. La adición de partículas de neumáticos reutilizados en todos los compuestos produce una notable disminución de la elongación a la rotura (Fig. 2-a) y de la dureza (Fig. 2-b). La tenacidad y la elongación a la rotura de los compuestos del GTR [20], muestran valores mucho más bajos que la matriz del HDPE puro (del orden de 7 veces inferiores). Las consideraciones sobre el tamaño de las partículas son poco importantes en este caso, mostrándose diferencias entre tamaños de partícula que no llegan al 14%. La reducción de la capacidad de deformación de la goma influye en la disminución del alargamiento y, posteriormente, en la disminución de la dureza. La disminución de la elongación a la rotura está relacionada con la adhesión interfacial imperfecta entre los componentes. La incidencia de la mala adherencia entre las fases es una consecuencia especialmente importante. Por encima del 20% de GTR la elongación a la rotura se estabiliza con respecto al aumen-

to del refuerzo, lo cual interpretamos como un efecto de la percolación de las partículas de GTR [21].

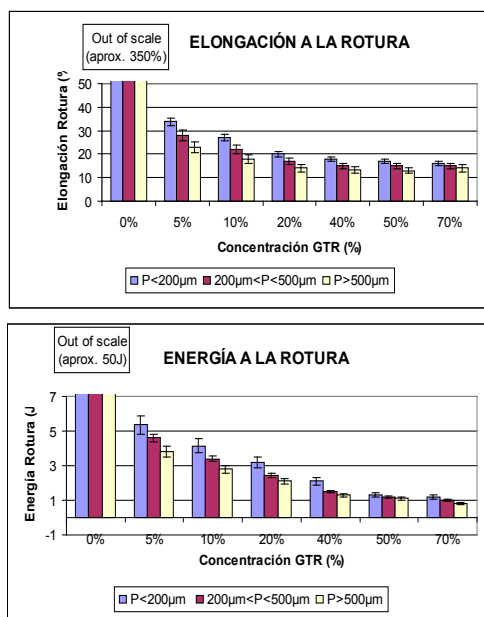


Figura 2. a) Elongación a la Rotura (%) y b) Energía a la Rotura (J), para diferentes concentraciones de HDPE/GTR y tamaños de partículas.

### 3.2 Propiedades dieléctricas

El análisis dieléctrico se ha realizado solamente con el tamaño de partícula más pequeño (<200µm), por ser el que mejores resultados ha obtenido en los análisis precedentes [22].

#### 3.2.1 Conductividad

La figura 3, muestra la conductividad real para diferentes concentraciones del compuesto HDPE/GTR para unas temperaturas de 30°C y 120°C. En estos gráficos no se han incluido las medidas de la conductividad real del HDPE puro al tener estas medidas una gran dispersión debido al bajo valor que presentan. También hay que tener en cuenta que según medidas calorimétricas el pico de fusión del HDPE está a 128°C (para una velocidad de calentamiento de 2°C/min) por lo que las medidas a 110°C y sobretodo a 120°C pueden estar afectadas por este proceso. Puede apreciarse en los gráficos que en la zona de altas frecuencias la conductividad y la frecuencia siguen una relación lineal en una escala logarítmica tanto para 30°C como para 120°C. Esta relación se ajusta al modelo de ecuación (1) de la conductividad dispersiva, común en este tipo de materiales [23].

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^n \quad (1)$$

Donde  $\sigma_0$  es la conductividad en corriente continua (DC) y A y n (con valores entre 0 y 1) son parámetros que dependen del tipo de material y de la temperatura. La ecuación presenta dos regímenes diferenciados: uno a bajas frecuencias dominado por la conductividad en corriente continua e independiente de la frecuencia, y otro dispersivo a altas frecuencias, en el que la conductividad tiene una relación potencial con la frecuencia.

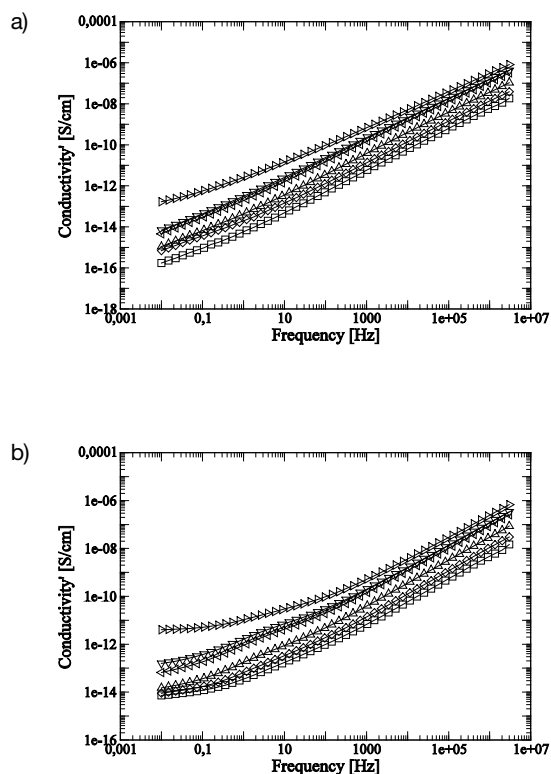


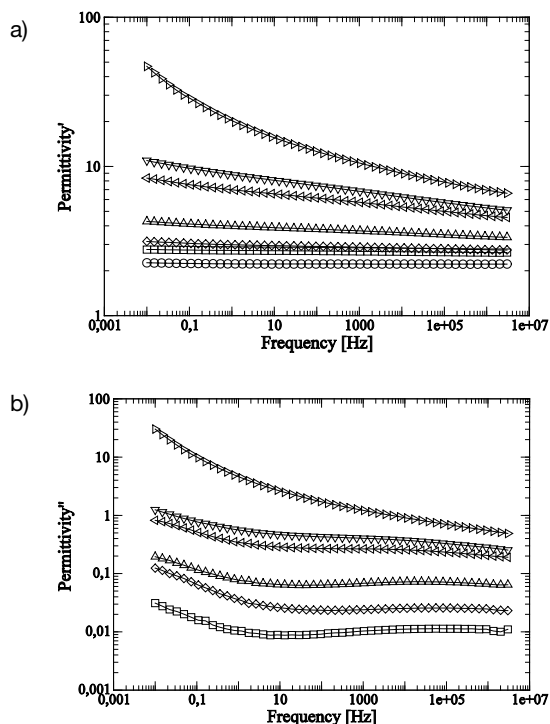
Figura 3. Conductividad  $\sigma$  para el HDPE/GTR a 30°C (a) y a 120°C (b), en función de la frecuencia:

○ HDPE; □ HDPE+5%GTR; ○ HDPE+10%GTR; △ HDPE+20%GTR; < HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+50%GTR; > HDPE+70%GTR.

A parte, como el HDPE tiene una baja conductividad en corriente continua, para la mayor parte de las temperaturas y concentraciones del refuerzo, la frecuencia que delimita los dos regímenes (frecuencia crossover) está localizada por debajo del rango de las frecuencias analizadas, por lo que sólo para altas temperaturas o concentraciones de GTR, es posible ver de forma clara el cambio en la pendiente de las curvas en las regiones de bajas frecuencias del espectro. Esto se debe a que, con aumentos de la temperatura o de la concentración del GTR, también se aumenta el contenido de negro de humo en el compuesto, incrementándose la conductividad en corriente continua, lo que provoca un desplazamiento de la frecuencia crossover a valores más elevados. Como era de esperar, también hay una relación directa entre la concentración del GTR y la conductividad, tanto en corriente continua como en los regímenes dispersivos. Precisamente, el negro de humo presente en las partículas del GTR al ser más conductor que los polímeros, que son aislantes, suele utilizarse para mejorar las propiedades eléctricas de estos materiales, aunque en este caso el aumento de la conductividad no es suficiente para lograr que el HDPE pierda su condición de aislante. Por otra parte, al comparar los dos gráficos (3-a y 3-b) se observa como la conductividad a bajas frecuencias y 120°C es aproximadamente uno o dos órdenes de magnitud mayor que a 30°C, debido básicamente al aumento de la conducción en corriente continua. Para altas frecuencias, las diferencias son mínimas.

#### 3.2.2. Permitividad y Módulo Dieléctrico

La figura 4, muestra para diferentes concentraciones de HDPE/GTR, el valor de la permitividad real ( $\epsilon'$ ) e imaginaria ( $\epsilon''$ ) – las cuales son proporcionales a la energía almacenada y disipada en cada ciclo respectivamente – en relación a la frecuencia y a una temperatura de 30 °C. Como ocurría para el caso de la conductividad real, para la permitividad imaginaria – también llamada factor de pérdidas dieléctricas- no se incluyen los resultados obtenidos para el HDPE puro debido a la alta dispersión de sus medidas.

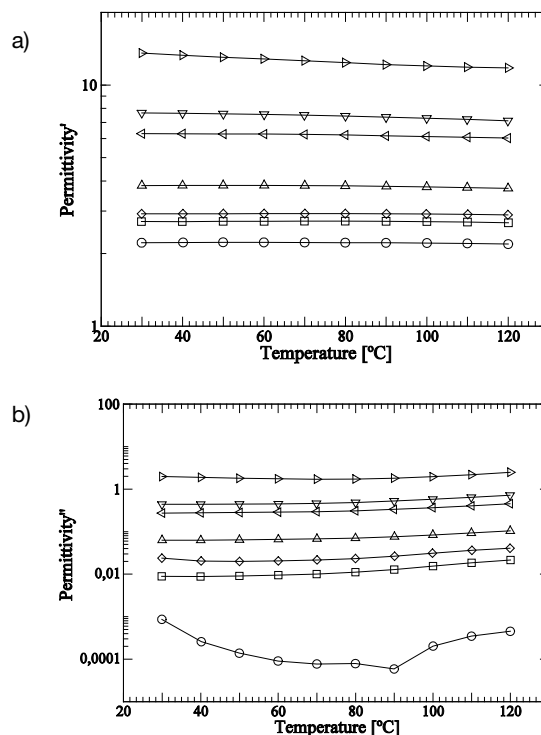


**Figura 4.** Permitividad dieléctrica real (a) e imaginaria (b) del HDPE/GTR, a 30°C en función de la frecuencia:

○ HDPE; □ HDPE+5%GTR; ○ HDPE+10%GTR; △ HDPE+20%GTR; < HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+50%GTR; > HDPE+70%GTR.

En estos gráficos se observa que tanto la permitividad real como el factor de pérdidas se incrementan cuando la concentración del GTR aumenta. Asimismo, la permitividad real decrece con aumentos de la frecuencia, siendo esta tendencia menos significativa para bajas concentraciones de GTR, y llegando a ser, en el caso del HDPE puro, independiente de la frecuencia. Esta disminución de la permitividad real con la frecuencia se debe a la dispersión dieléctrica [24], contribuyendo sólo el GTR a este fenómeno debido a la condición no polar del HDPE puro. Disminuciones similares se observan en todos los resultados de las muestras analizadas para el factor de pérdidas dieléctricas  $\epsilon''$ . En este caso, existen contribuciones de la conductancia ( $\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$ ) y del fenómeno interfacial a bajas frecuencias. Por otra parte, para altas frecuencias se observa una relajación en el factor de pérdidas dieléctricas  $\epsilon''$  que muestra su máximo entre  $1 \cdot 10^3$  y  $1 \cdot 10^5$  Hz. Probablemente se trate de la relajación  $\beta$  del HDPE, estando relacionada con las ramificaciones laterales de su cadena principal [25], aunque esta relajación apenas se detecta al ser el HDPE un material poco ramificado.

Para la frecuencia de 50Hz y temperaturas entre 30°C y 120°C, la figura 5 muestra la permitividad real y el factor de pérdidas dieléctricas. En ellas se observa que las altas concentraciones del GTR están directamente relacionadas con valores elevados tanto de la permitividad real  $\epsilon'$  como de la imaginaria  $\epsilon''$ . Existe un orden de magnitud entre la permitividad real del HDPE puro y la del compuesto para una concentración del 70% en GTR, elevándose este valor hasta cuatro órdenes de magnitud para el factor de pérdidas dieléctricas.



**Figura 5.** Permitividad dieléctrica real (a) y pérdidas dieléctricas (b) del HDPE/GTR, a 50 Hz en función de la temperatura:

○ HDPE; □ HDPE+5%GTR; ○ HDPE+10%GTR; △ HDPE+20%GTR; < HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+50%GTR; > HDPE+70%GTR.

En general, la permitividad real decrece ligeramente al aumentar la temperatura. Sin embargo, el factor de pérdidas dieléctricas resultante, muestra un comportamiento diferente entre el HDPE puro y los compuestos HDPE/GTR. Los datos obtenidos con las muestras del HDPE puro, denotan que el factor de pérdidas  $\epsilon''$  inicialmente disminuye para, a continuación, realizar una relajación con un pico en torno a los 80°C y, finalmente, volver a aumentar. A partir del espectro de relajaciones del HDPE [26] se puede deducir que a bajas temperaturas se observa el final de la relajación  $\beta$  indicada anteriormente. El pico que existe en torno de los 80°C puede identificarse con la relajación  $\alpha$  del HDPE, y para temperaturas más altas el pico de  $\alpha'$  parece tener su máximo en torno a los 120°C. Dichas relajaciones  $\alpha$  y  $\alpha'$  están relacionadas con la reorientación molecular dentro de los cristales y con un fenómeno de la interficie amorfo-cristalina, respectivamente [25] [27]. El hecho de que la relajación  $\alpha$  apenas se pueda apreciar es debido a que para que los fenómenos de relajación puedan ser detectados mediante técnicas dieléctricas, se necesita un cierto grado de oxidación para que los dobles

enlaces carbono-oxígeno confieran al HDPE una cierta condición de polar. En este caso hemos trabajado con un HDPE no tratado y por lo tanto con muy poca presencia de dipolos. Por otro lado, para los compuestos de HDPE/GTR se observan siempre aumentos del factor de pérdidas dieléctricas  $\epsilon''$  con la temperatura, excepto para las concentraciones de GTR del 10% y 70% en las cuales también se visualiza el final de una relajación a bajas temperaturas, como ocurría con el HDPE puro. Como el GTR es más polar y conductor que el HDPE, las relajaciones dieléctricas de la matriz polimérica están enmascaradas por las propiedades del refuerzo. Al estar el fenómeno de la relajación interfacial en materiales heterogéneos normalmente localizado a bajas frecuencias, éste no es visible para el rango de bajas temperaturas en las que se han realizado las medidas. Aparte, a estas bajas frecuencias existen varios fenómenos que pueden ocultar estas relajaciones interfaciales (polarización de los electrodos, fenómenos de conducción, etc.). A fin de evitar estos problemas, es conveniente utilizar el formalismo del módulo dieléctrico [28] [29]:

$$M = \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad (2)$$

La figura 6 muestra la evolución a 120°C de las componentes real e imaginaria del módulo dieléctrico en función de la frecuencia, para el HDPE y diferentes concentraciones de HDPE/GTR. En el caso de la componente real, a medida que el contenido de GTR aumenta se va haciendo más evidente una caída del módulo a bajas frecuencias debido al importante aumento tanto de  $\epsilon'$  como de  $\epsilon''$  en esta región. También a bajas frecuencias, para la componente imaginaria se puede observar una relajación asociada a la presencia de GTR. Para un 5% de GTR apenas se puede intuir como una perturbación en el costado de la relajación  $\alpha'$ , el pico de la cual queda todavía fuera del rango de frecuencias estudiado. Para muestras con un porcentaje de GTR más elevado la relajación se hace más evidente, siendo claramente visible a partir de un 20% de refuerzo. En cambio el pico de  $\alpha'$  se va desplazando a altas frecuencias a la vez que decrece con el aumento de GTR. Para el 70% de GTR la relajación  $\alpha'$  apenas se distingue a la izquierda del pico que ha aparecido con la introducción de GTR. Esto es consecuente con el hecho de que, para concentraciones elevadas de refuerzo, la cristalinidad del material, relacionada con la relajación  $\alpha'$ , se ve claramente afectada.

Esta relajación asociada a la presencia de GTR y localizada a bajas frecuencias y altas temperaturas, la asociamos con un fenómeno de polarización interfacial o tipo Maxwell-Wagner-Sillars, y es propio de materiales heterogéneos en los que se encuentran regiones con conductividades y permitividades diferenciadas. Como sucede con otras propiedades de los compuestos HDPE/GTR los efectos del GTR en el espectro del HDPE solo empiezan a ser notorios por encima del 20% de concentración.

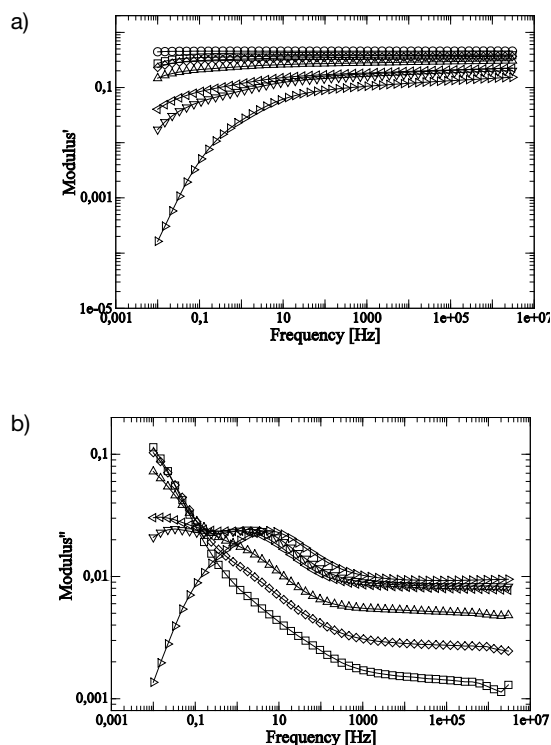


Figura 6. Módulo dieléctrico real (a) e imaginario (b) del HDPE/GTR, a 30°C en función de la frecuencia:

○ HDPE; □ HDPE+5%GTR; ○ HDPE+10%GTR; △ HDPE+20%GTR; < HDPE+40%GTR; ▽ HDPE+50%GTR; > HDPE+70%GTR.

## CONCLUSIONES

A priori, el ensayo Deformación-Tracción debería mostrar un aumento de las propiedades mecánicas al añadir el refuerzo del GTR en la matriz, por lo que su incorporación sería positiva. Así ocurre hasta concentraciones del 10% y tamaño de partículas pequeños, la unión refuerzo-matriz es correcta por lo que las propiedades mecánicas como la tenacidad y la tensión a la tracción mejoran. Sin embargo, rebasada esta concentración, y con todos los tamaños de partícula, las propiedades mecánicas disminuyen debido a la mala adhesión del refuerzo en la matriz, siendo este descenso más significativo con tamaños de partículas grandes.

En cuanto a las propiedades dieléctricas, la conductividad real del compuesto aumenta con la concentración del GTR y con la frecuencia, mostrando para altas frecuencias una relación potencial que se ajusta al modelo de conductividad dispersiva común en este tipo de materiales. En cambio, para bajas frecuencias la conductividad es independiente de la frecuencia, siendo además mayor con aumentos de la temperatura. En todos los casos, el aumento de la conductividad con el GTR no es suficiente para lograr que el compuesto pierda su condición de aislante. También las componentes de la permitividad compleja aumentan con la concentración de GTR, especialmente la imaginaria. En cuanto a la permitividad real, ésta disminuye al aumentar la frecuencia, siendo este descenso más pronunciado para altas concentraciones de GTR, mientras que para el caso del HDPE puro es independiente de la

frecuencia debido a su condición de material no polar. Con el factor de pérdidas dieléctricas el comportamiento es similar, con la excepción que en este caso se observa una relajación tipo  $\beta$  a altas frecuencias. Asimismo, la permitividad real decrece ligeramente al aumentar la temperatura, mientras que el factor de pérdidas muestra un comportamiento diferente si se trata del HDPE puro o bien del compuesto. De forma que el compuesto presenta ligeros aumentos del factor de pérdidas cuando aumentamos la temperatura, mientras que el HDPE puro sigue una evolución más compleja con relajaciones tipo  $\beta$ ,  $\alpha$  y  $\alpha'$ . Por último, el estudio del módulo dieléctrico nos ha permitido detectar una relajación interfacial de tipo Maxwell-Wagner-Sillars que es significativa a partir de un 20% de GTR. Los resultados alcanzados con el análisis de estos compuestos, obtenidos exclusivamente a partir de polímeros reciclados, nos indica que considerando solamente el tamaño de la partícula de GTR como variable, y sin ningún tipo de pretratamiento previo con ácidos, los cuales han demostrado ser ineficaces y costosos, la concentración límite para que las propiedades dieléctricas y mecánicas del compuesto mantengan unos valores aceptables, está alrededor del 10-15% de concentración del GTR. Deberían probarse otros métodos como el desvulcanizado previo del GTR, para comprobar si estos porcentajes pudieran elevarse hasta el 20-25% en GTR, lo que permitiría que su utilización fuera atractiva para diversos campos de la industria.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia y Tecnología la financiación recibida para desarrollar el proyecto MAT 2007-64569, y el soporte en la realización de las pruebas eléctricas al Departamento de Física Nuclear de la Universidad Politécnica de Catalunya, sección de Terrassa, con especial mención a los profesores M. Mudarra y J. Belana.

## BIBLIOGRAFIA

- European Tyre Recycling Association (ETRA). Available at: [www.etra-eu.org](http://www.etra-eu.org).
- Used Tyre Working Group (UTWG). Tyre Recycling; Department of Trade and Industry: London, UK. Available at: [www.tyredisposal.co.uk](http://www.tyredisposal.co.uk), (2006).
- Liu, H. S.; Richard, C. P.; Mead, J. L.; Stacer, R. G. In Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics; Technical Research Program, Chelsea Center for Recycling and Economic Development, University of Massachusetts: Lowell (2000).
- Figovslq, O.; Beilin, D.; Blank, N.; Potapo, J.; Cheryshe, V.; Cem. Concr. Compos., 18, 437 (1996).
- Hernandez-Olivares, F.; Barluenga, G.; Bollatib, M.; Witoszekc, B.; Cem. Concr. Compos., 32, 1587 (2002).
- Goncharuk, G.P.; Knunyants, M.I.; Kryuchkov, A.N.; Obolonkova, E.S.; J. Polym. Sci. Part B: Polym. Chem., 40, 166 (1998).
- Colom, X.; Andreu-Mateu, F.; Cañavate, F.J.; Mujal, R.; Carrillo F.; Journal of Applied Polymer Science, 114, 5, 2011-2018 (2009).
- Radeshkumar, C.; Karger-Kocsis, J.; Plast. Rubber Compos., 31, 99 (2002).
- Dierkes, WK.: Rubber recycling. Research Signpost. Pandalai SG. 7, 265-92 (2003)
- Yehia, A.; Mull, M.A.; Ismail, M.N.; Hefny, Y.A.; Abdel-Bary, E.M.; J. Appl. Polym. Sci., 93, 30-6 (2004).
- Cepeda-Jimenez, C.M.; Pastor Blas MM, Ferrándiz-Gómez TP, Martín-Martínez JM.; J. Adhesion, 73:135-60 (2000).
- Cepeda-Jimenez, C. M.; Pastor Blas, M. M.; Ferrándiz-Gomez, T. P.; Martín-Martínez, J. M. In Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion; Mittal, K. L., Ed.; V S P International Science Publishers: Zeist, 2000; Vol. 2.
- Manchon-Vizuetete, E.; Macías-García, A.; Nadal-Gisbert, A.; Fernández-González, C.; Gómez-Serrano, V.; Micropor. Mesopor. Mater., 67, 35-41 (2004).
- Cepeda-Jimenez, C. M.; Pastor-Blas, M. M.; Ferrándiz-Gomez, T. P.; Martín-Martínez, J. M.; Int. J. Adhes. Adhesive, 21, 161 (2001).
- Romero-Sanchez, D.; Pastor-Blas, M.M.; Martín-Martínez, J.M.; Int. J. Adhes. Adhes., 21, 325 (2001).
- [16] Nakason, C.; Kaesaman, A.; Supasanthitkul, P. Polym. Test., 23, 35 (2004).
- Fuhrmann, I.; Karger-Kocsis, J.; J. Appl. Polym. Sci., 89, 1622 (2003).
- Kim, J.I.; Ryu, S.H.; Chang, Y.W.; J. Appl. Polym. Sci., 77, 2595-602 (2000).
- Colom, X.; Cañavate, J.; Carrillo, F.; Velasco, J. I.; Pages, P.; Mujal, R.; Nogues, F.; Eur. Polym. J., 42, 2369 (2006).
- Moini Jazani, O.; Arefazar, A.; Saeb, M. R.; Ghaemi, A.: Journal of Applied Polymer Science. 116(4), 2312-2319 (2010)
- Rao, S.; Gdoutos, E.; Isaac, M.D.: Applied Composite Materials. 11(6), 353-375 (2004)
- J. Orrit; R. Mujal; F. Nogues; X. Colom; Affinity. Journal of Applied Chemistry and Theory, 66, 541. 278-286 (2009).
- Naskar, A.K.; Khastgir, D.; Bhowmick A.K.; De, S.K.: Journal of Applied Polymer Science. 84(5),993-1000 (2002)
- Saad, A.L.G.; Aziz, H.A.; Dimitry, O.I.H.; Journal of Applied Polymer Science, 91, 1590 (2004).
- McCrum, N.G.; Read, B.E.; Williams, G.; Anelastic and dielectric effects in polymeric solids; Dover Publications, INC., New York (1991).
- Vaisman, L.; González, M.F.; Marom, G.; Polymer, 44, 1229 (2003).
- Lewis, T. J.; IEEE Trns. Dielectr. Electr. Insul., 9, 5, 717 (2002).
- Tsangaris, G.M.; Psarras, G.C.; Koulombi, N.; Journal of Material Science, 33, 2027 (1998).
- Tsangaris, G.M.; Koulombi, N.; Kyvelidis, S.; Material Chemical Physics, 44, 245 (1996).

---

# *Biorefinery of agricultural residues by fractionation of their components through hydrothermal and organosolv processes*

**Alejandro Rodríguez\*, Antonio Rosal\*\*, Luis Jiménez\***

\*Chemical Engineering Department, University of Córdoba, Spain

\*\* Molecular Biology and Biochemistry Engineering Department (Chemical Engineering Area). University Pablo de Olavide, Seville, Spain

---

*Biorefineria de residus agrícoles mitjançant fraccionament dels seus components aplicant processos hidrotèrmics i organosolv*  
*Biorefinería de residuos agrícolas mediante fraccionamiento de sus componentes aplicando procesos hidrotérmicos y organosolv*

*Recibido: 6 de noviembre de 2009; revisado: 29 de diciembre de 2009; aceptado: 11 de enero de 2010*

## RESUMEN

La producción de los residuos agrícolas más importantes en España, por su abundancia, como son la paja de cereales, los tallos de girasol, los sarmientos de vid, los tallos de algodón, las podas de olivo, naranjo y melocotonero, y los desechos de hortalizas y otros cultivos similares, representan una cifra superior a los 50 millones de t/año. El aprovechamiento de los residuos agrícolas puede realizarse de dos maneras generales: transformando sus constituyentes sin una separación previa de los mismos (procesos de combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción) o separando sus constituyentes, mediante fraccionamiento. La principal vía de aprovechamiento, mediante separación de los componentes, consiste en aislar las fibras celulósicas para la fabricación de papel. En los últimos tiempos este tipo de aprovechamiento ha derivado hacia la denominada biorefinería, que consiste en el fraccionamiento o separación de los distintos componentes de los materiales lignocelulósicos con el fin de aprovecharlos todos, y no sólo la celulosa para la producción de papel. Así los pasteados clásicos (como el kraft, "al sulfito" o "a la sosa") han de sustituirse por dos procesos: un tratamiento hidrotérmico que separa dos fracciones, una líquida, que contiene productos de descomposición de las hemicelulosas [oligómeros y monómeros (glucosa, xilosa, arabinosa, etc.)] que tienen diversas aplicaciones, y otra sólida, rica en celulosa y lignina; y un pasteado organosolv de la anterior fracción sólida, que da lugar a pasta y a una fracción líquida residual, de la que puede separarse lignina y otros compuestos, que pueden utilizarse en diversas aplicaciones.

**Palabras clave:** Residuos agrícolas, pasta, celulosa, hemicelulosa, lignina, proceso organosolv, tratamiento hidrotérmico

## SUMMARY

The combined production of the most abundant agricultural residues in Spain (viz. cereal straw, sunflower stalks,

vine shoots, cotton stalks, olive, orange and peach tree prunings, and horticultural and related residues) amounts to over 50 million tons per year.

Agricultural residues can be valorized by converting their components jointly (combustion, pyrolysis, gasification, liquefaction) or separately (fractionation). The most useful method for exploiting such components separately involves isolating cellulose fibres for papermaking purposes. In recent times, this valorization method has led to the development of the biorefining concept. Biorefining involves the fractionation or separation of the different lignocellulosic components of agricultural residues with a view to their integral exploitation rather than the mere use of cellulose fibre to obtain paper products. Biorefining replaces the classical pulping methods based on Kraft, sulphite and soda reagents with a hydrothermal treatment followed by organosolv pulping. The hydrothermal treatment provides a liquid phase containing hemicellulose decomposition products [both oligomers and monomers (glucose, xylose, and arabinose)] and a solid phase rich in cellulose and lignin. By contrast, the organosolv process gives a solid fraction (pulp) and a residual liquid fraction containing lignin and other useful substances for various purposes.

**Keywords:** Agricultural residues, pulp, cellulose, hemicellulose, lignin, organosolv, hydrothermal treatment

## RESUM

La producció dels residus agrícoles més importants a Espanya, per la seva abundància, como són la palla de cereals, les tiges de gira-sol, els sarments de la vinya, les tiges de cotonera, les esporgues d'olivera, taronger i presseguer, i les restes d'hortalisses i d'altres cultius similars, representen una xifra superior als 50 milions de tones anuals. L'aprofitament dels residus agrícoles es pot realitzar de dues maneres generals: transformant els seus constituents sense cap separació prèvia dels mateixos (processos de combustió, piròlisi, gasificació i liqüefacció), o bé separant els seus constituents, mitjançant