

Análisis de los diferentes tipos de desvulcanizado en la caracterización de nuevos materiales elastoméricos formados por la mezcla de estireno butadieno-caucho natural y mezclados con neumáticos fuera de uso (GTR)

R. Mujal Rosas^{*1}, M. Marín Genescà² y X. Colom Fajula³

¹Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH. ESEIAAT, Colom 1, Terrassa, 08222. ²Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universitat Rovira Virgili. ESEIAAT, Escorxador s/n, Tarragona, 43003. ³Departamento de Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH. ESEIAAT, Colom 1, Terrassa, 08222.

Analysis of the different types of devulcanized in the characterization of new elastomeric materials formed by Styrene Butadiene/Natural Rubber mixed with Ground Tire rubber (GTR)

Anàlisi dels diferents tipus de desvulcanitzat en la caracterització de nous materials elastomèrics formats per estirè butadiè/cautxú natural, barrejats amb Pneumàtics fora d'ús (GTR)

RECEIVED: 3 MAY 2017. REVISED: 11 JULY 2017. ACCEPTED: 13 JULY 2017

SUMMARY

This article proposes the creation of a new material useful for the industry from the mixture with rolls of two 50% virgin elastomers, styrene-butadiene (SBR) and natural rubber (NR) with tires out of use (GTR). These tires have been previously devulcanized following a number of techniques, which will be analyzed in this article, and then mixed with the virgin elastomer SBR/NR and the corresponding additives, revulcanized this new material in order to reach the mechanical properties, Thermal and of structure that allow its use in the industry. Specifically, three types of samples have been analyzed; a first one formed by the virgin elastomer (SBR/NR), a second adding to the SBR/NR, GTR in the proportion of 20 phr (parts per hundred rubber), and a third adding to the SBR/NR, GTR in the proportion of 40 phr (more percentages were used in the mechanical tests in order to provide greater validity in the results). The GTR received has been devulcanized using different techniques: without devulcanitation (dn); mechanically devulcanized (dm); chemically and mechanically devulcanized (dcm); and microwave devulcanized (dmw). All these compounds have been tested with different tests; Mechanical, Crisscrossing Density, Gravimetric Thermal Analysis and Microscopy Test.

Keywords: natural rubber, styrene butadiene, tires out of use, types of devulcanized, mechanical, thermal and microstructure tests

RESUMEN

En este artículo se propone la creación de un nuevo material útil para la industria a partir de la mezcla con rodillos de dos elastómeros vírgenes al 50% (estireno-butadieno (SBR) y caucho natural (NR)) con neumáticos fuera de uso (GTR). Estos neumáticos han sido previamente desvulcanizados siguiendo diversas técnicas, las cuales serán analizadas en este artículo, para posteriormente realizarse su mezcla con el elastómero virgen SBR/NR y los aditivos correspondiente, volviéndose a vulcanizar este nuevo material con el fin de que alcance las propiedades mecánicas, térmicas y de estructura que permitan su utilización en la industria. Concretamente se han analizado tres tipos de muestras; una primera formada por el elastómero virgen (SBR/NR), una segunda añadiendo al SBR/NR, GTR en la proporción de 20 phr (parts per hundred rubber), y una tercera añadiendo al SBR/NR, GTR en la proporción de 40 phr (en los ensayos me-

*Corresponding autor: mujal@ee.upc.edu

cánicos se han utilizado más porcentajes, con el fin de proporcionar mayor fiabilidad en los resultados). El GTR recibido ha sido desvulcanizado aplicando diferentes técnicas: sin desvulcanizar (dn); desvulcanizado mecánicamente (dm); desvulcanizado química y mecánicamente (dcm); y desvulcanizado mediante microondas (dmw). Todos estos compuestos han sido ensayados con diferentes pruebas; Mecánicas, de Densidad de entrecruzamiento, de Análisis Térmico gravimétrico del Ensayo de Microscopía.

Palabras clave: Caucho natural; estireno butadieno; neumáticos fuera de uso; tipos de desvulcanizado; pruebas mecánicas, térmicas y de microestructura.

RESUM

En aquest article es proposa la creació d'un nou material útil per a la indústria a partir de la barreja amb rodets de dos elastòmers verges al 50%, estirè-butadiè (SBR) i cautxú natural (NR) amb pneumàtics fora d'ús (GTR). Aquests pneumàtics han estat prèviament desvulcanitzats seguint diverses tècniques, les quals seran analitzades en aquest article, per a posteriorment realitzar la barreja amb l'elastòmer verge SBR/NR i els additius corresponent, tornant-se a vulcanitzar aquest nou material amb la finalitat que assoleixi les propietats mecàniques, tèrmiques i d'estructura que permetin la seva utilització en la indústria. Concretament s'han analitzat tres tipus de mostres; una primera formada pel elastòmer verge (SBR/NR), una segona afegint al SBR/NR, GTR en la proporció de 20 phr (parts per hundred rubber), i una tercera afegint al SBR/NR, GTR en la proporció de 40 phr (en els assaigs mecànics s'han utilitzat més percentatges, per tal de proporcionar més fiabilitat en els resultats). El GTR rebut ha estat desvulcanitzat aplicant diferents tècniques: sense desvulcanitzar (dn); desvulcanitzat mecànicament (dm); desvulcanitzat química i mecànicament (DCM); i desvulcanitzat mitjançant microones (dmw). Tots aquests compostos han estat assajats amb diferents proves; mecàniques, de densitat d'entrecruament, d'anàlisi tèrmica gravimètrica i de l'assaig de microscopía.

Paraules clau: cautxú natural, estirè butadiè, pneumàtics fora d'ús, tipus de desvulcanitzat, proves mecàniques, tèrmiques i de microestructura

INTRODUCTION

La generación de residuos procedentes de derivados elastoméricos (neumáticos, correas, tuberías, etc.) representa un grave problema medioambiental¹⁻³ que debe gestionarse desde el inicio con rigor y eficacia. Estos residuos son difíciles de eliminar debido a que su degradación es extremadamente lenta, siendo considerados como materiales no respetuosos con el medioambiente. A lo largo de los últimos años se han propuesto distintas alternativas para reutilizar esta

gran cantidad de neumáticos fuera de uso, entre las que cabe destacar la pirolisis^{4,5}, las aplicaciones en ingeniería civil⁶⁻⁸, la modificación de bitúmenes^{9,10}, etc. Estas aplicaciones permiten reducir y reutilizar estos neumáticos, pero en la mayoría de los casos no aportan valor añadido al producto.

Más interesante resulta la opción de reutilizar estos neumáticos para la misma función para la se crearon, lo que actualmente se denomina, gestión jerarquizada de residuos. Esta reutilización reduce la utilización de más recursos fósiles, protege a nuestro entorno y evita la proliferación de algunas enfermedades vinculadas con el almacenamiento inadecuado de estos residuos. Las mezclas de elastómeros sintéticos vírgenes (NR, SBR), componentes básicos en la fabricación de nuevos neumáticos, con elastómeros desvulcanizados procedentes de los neumáticos fuera de uso es una buena alternativa a estos residuos. El factor clave para este nuevo tipo de materiales es la compatibilidad entre los elastómeros vírgenes y los reutilizados, a fin de obtener unas buenas prestaciones mecánicas, térmicas y de microestructura una vez estos materiales hayan sido nuevamente vulcanizados. Cada uno de los métodos de desvulcanizado pretende romper los puentes de azufre característicos de los neumáticos y que son los responsables de su recuperación elástica, pero no todos los puentes, solo los enlaces mono, di o polidisulfuro característicos del entrecruzamiento de las cadenas elastoméricas de los neumáticos, respetando la degradación de los enlaces carbono-carbono de las cadenas elastoméricas del NR y SBR. De entre los procesos de desvulcanizado más utilizados cabe destacar: los mecánicos^{11,12}; los mecánicos con agentes químicos^{13,14}; los termo-mecánicos¹⁵⁻¹⁷, y los de microondas¹⁸⁻²³. Hoy por hoy no hay ningún método con el que se obtengan resultados suficientemente satisfactorios que permita pasar de planta piloto a proceso industrial, hecho que implica nuevos métodos de desvulcanizado o mejorar los existentes.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Los neumáticos fuera de uso (GTR) han sido suministrados por GMN Maials (Lleida), utilizándose distintos tipos de neumáticos; i) provenientes de la mezcla de distintas partidas principalmente de coche y camión, de los que se han separado previamente los componentes no elastoméricos (metales y fibras textiles) y posteriormente han sido triturados a temperatura ambiente (GTRdn sin desvulcanizar); ii) modificados mecánicamente (GTRdm, desvulcanizado mecánico); iii) modificados mediante reactivos (GTRdcm, desvulcanizado químico-mecánico); y iv) modificados mediante microondas (GTRdmw, desvulcanizado con microondas). La distribución de los tamaños de partícula ha sido obtenida mediante tamices de 100, 200, 400 y 800 micras de tamaño de malla (RESTCH AS200). El SBR y el NR han sido suministrados por VIGAR Rubí (Barcelona), los distintos aditivos utilizados en las mezclas elastoméricas,

así como los reactivos utilizados para las caracterizaciones correspondientes han sido suministrados por proveedores de Terrassa y Barcelona.

Tipos de desvulcanizado

Modificación mediante tratamiento mecánico del GTR (GTRdm)

Para este tipo de desvulcanizado²⁵ se ha utilizado una máquina de rodillos (Collins) a temperatura ambiente, con un espacio entre rodillos inferior a 3 mm para obtener una máxima fuerza de cizalla, durante un período de 30 minutos [Formela PDS 2016], siendo el desvulcanizado más sencillo de los utilizados.

Modificación mediante tratamiento termo-químico del GTR (GTRdcm)

Para el desvulcanizado termo-químico del GTR²⁶ se ha utilizado un proceso batch mediante una mezcladora Brabender Plasticorder PL-2000 (Alemania), a una temperatura de 220°C y una velocidad de mezcla de 50 rpm. Se añade el GTR dentro de la cavidad de la mezcladora junto con 30 mmol/100g GTR de Disulfuro de difenilo (DPDS) y se deja reaccionar a 220°C durante 5 minutos [Saiwari 2012]. Este tipo de desvulcanizado es más laborioso y con él se obtienen mejores resultados.

Modificación mediante microondas del GTR (GTRdmw)

Para este desvulcanizado, los neumáticos fuera de uso (GTR) han sido tratados con un microondas doméstico adaptado Daewoo KOR-6L35 con una potencia máxima de 700W. Concretamente, una muestra de 40 gramos se ha ubicado dentro de un vaso pyrex de 300 mL de capacidad. Para mantener una temperatura homogénea en todo el sistema, se ha utilizado un agitador helicoidal fabricado con teflón que gira a 20 rpm. Las muestras han sido tratadas durante 5 minutos a 700 W. alcanzando una temperatura después del tratamiento de 297°C. El efecto del tiempo de tratamiento ha sido analizado por los autores en un artículo previo [Colom POTE 2016]. Este es un método sumamente atractivo que consiste en aplicar paquetes de energía de forma rápida y homogénea sobre la muestra pulverizada sin generar gradientes térmicos y, sin necesidad de utilizar agentes químicos, con lo que el proceso es más cuidadoso con el entorno. El calentamiento volumétrico que tiene lugar, alcanza temperaturas entre 260 y 350°C¹⁸⁻¹⁹ y por tanto, reduce el tiempo del proceso y el consumo energético²⁷, respetando dentro de lo posible la integridad de los enlaces C-C. Este tratamiento está asociado con los métodos de reciclaje de elastómeros mediante sinterización a alta temperatura y presión²⁸.

Preparación de las muestras SBR/NR-GTR

Los materiales elastoméricos se han obtenido mediante el mezclado de los distintos componentes en una mezcladora de rodillos abierta (Collin W-100T) durante 15 minutos a temperatura ambiente. Las formulaciones de cada uno de los compuestos obtenidos se presentan en la tabla I. La cantidad de los distintos aditivos utilizados así como el GTR y los diversos tipos de desvulcanizado del GTR (GTRdn, GTRdm,

GTRdcm, GTRdmw) se expresan en phr. Estos aditivos son necesarios para proporcionar al elastómero las propiedades adecuadas para su utilización. Así el óxido de zinc y el ácido esteárico son activadores, creando iones solubles de zinc que activan la reacción mejorando la formación de entrecruzamientos. Por su parte el azufre es el principal agente vulcanizador, el cual proporciona la mayoría de propiedades finales al elastómero. Finalmente, las ceras, actúan como antidegradantes delante de la acción del oxígeno o del ozono (el SBR resiste mal la acción del O₂), creando una barrera física en la superficie del elastómero ante el ataque de los degradantes.

Posteriormente, la mezcla obtenida (SBR/NR-GTR) se ha consolidado por compresión y vulcanizado en una prensa de placas calientes (Collin Mod. P 200E, GmbH, Alemania) durante 10 minutos, a una presión de 100 kN y a la temperatura de 170°C, obteniendo placas elastoméricas de 160 x 160 x 3 mm³.

Tabla I.- Formulación de cada una de las muestras utilizadas en phr

Componente	Muestra									
SBR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
GTRdn		20	40							
GTRdm				20	40					
GTRdcm						20	40			
GTRdmw								20	40	
Oxido de Zinc	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Azufre	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Acido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TBBS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25

ENSAYOS REALIZADOS

Ensayos mecánicos

Las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales elastoméricos vulcanizados (SBR/NR-GTR) se han determinado mediante un ensayo de tracción uniaxial con una máquina universal de ensayos Instron 3366 (Instron, Reino Unido) según las especificaciones ASTM D-638-84. Las probetas ensayadas han sido troqueladas en forma de probetas halterio según las especificaciones de la norma ASTM-D-412-98. La velocidad del ensayo ha sido de 500 mm/min y las condiciones de temperatura y humedad relativa fueron de 23±2 °C y 50±5%, respectivamente. A partir de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas se han determinado el módulo de Young (Ec), la resistencia máxima de tracción (sc) y la deformación a rotura (ec) del elastómeros sometidos a ensayo utilizando, el programa de cálculo Bluehill v2. Se han analizado 5 muestras de cada material elastomérico, representándose el promedio y la desviación estándar de cada una de las propiedades analizadas. También se ha determinado la dureza (Shore A) de los materiales elastoméricos vulcanizados según norma ASTM D 1415-84. Estos ensayos se han realizado en función de los porcentajes de GTR añadidos (5, 10, 20, 30 y 40 phr).

Determinación del valor de hinchamiento de los materiales elastoméricos vulcanizados

El hinchamiento (Q) se ha determinado mediante la inmersión en tolueno durante 72h de 0,5 g de muestra de material elastomérico vulcanizado (SBR/NR-GTR), que es el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de hinchamiento. Una vez alcanzado dicho equilibrio la muestra se secó y se pesó, dejándose seguidamente en una estufa a 80°C hasta alcanzar un peso constante. El valor de hinchamiento se calcula mediante la fórmula siguiente³⁰, donde m_t es el peso de la muestra hinchada en un tiempo t, y m_o es el peso de la muestra seca inicial. Estos ensayos se han realizado en función de los porcentajes de GTR añadidos (20phr y 40 phr).

$$Q = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100\% \quad (1)$$

Determinación de la densidad de entrecruzamiento

Para obtener la densidad de entrecruzamiento de cada una de las muestras (SBR/NR-GTR), éstas se han sometido previamente a una extracción con acetona según la norma ASTM D297/13, para la eliminación de aditivos de bajo peso molecular que puedan perturbar los valores de densidad de entrecruzamiento obtenidos. La densidad de entrecruzamiento se ha determinado mediante el hinchamiento en equilibrio de las muestras con tolueno durante 72 horas a temperatura ambiente y posteriormente se dejaron secar a 70°C hasta obtener una masa constante, según la ecuación propuesta por Flory and Rehner²⁹ (ASTM D6814).

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{[V_1(V_r^{1/3} - V_r/2)]} \quad (2)$$

Donde V_e es la densidad de entrecruzamiento (mol/cm^3); V_1 es el volumen molar del disolvente tolueno ($106,13 \text{ cm}^3/\text{mol}$); X es el parámetro de interacción entre el disolvente y el elastómero (0,3795) [29] y V_r es la fracción volúmica del elastómero de la muestra hinchada, calculado según la ecuación de Ellis y Welling³⁰.

$$V_r = \frac{\left(\frac{a_2}{\rho_2}\right)}{\left[\left(\frac{a_1 - a_2}{\rho_1}\right) + \left(\frac{a_2}{\rho_2}\right)\right]} \quad (3)$$

Donde, a_1 es el peso de muestra hinchada, a_2 es el peso de muestra seca (24 horas a temperatura ambiente), ρ_1 es la densidad del disolvente tolueno ($0,8669 \text{ g}/\text{cm}^3$) y ρ_2 es la densidad de la muestra. Estos ensayos se han realizado en función de los porcentajes de GTR añadidos (20phr y 40 phr).

Ensayos termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (thermar gravimetric analysis TGA) de las muestras (SBR/NR-GTR) se ha llevado a cabo mediante un equipo TGA/SDTA850e Mettler Toledo. Las muestras se han calentado en un rango de temperaturas de 30-600 °C a 20 °C/min en atmósfera de N_2 , determinando la pérdida de masa en función de la temperatura que experimentan. Estos

ensayos se han realizado en función de los porcentajes de GTR añadidos (20phr y 40 phr).

Ensayos morfológico mediante SEM

Se han caracterizado las superficies de rotura de las muestras (SBR/NR-GTR) sometidas al ensayo de tracción uniaxial para obtener información sobre la resistencia de la unión de la interfase entre partículas GTR y SBR/NR. El análisis de la superficie se ha realizado por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL 5610 (USA). Antes del análisis, las muestras seleccionadas han sido recubiertas previamente con una capa de oro-paladio de 15 nm para mejorar su conductividad. Estos ensayos se han realizado en función de un único porcentaje 20 phr de GTR añadido

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del tratamiento en la distribución del tamaño de partícula de GTR

Tal como muestra la figura 1 el tipo de desvulcanizado provoca diferentes cambios en la distribución del tamaño y en la forma de las partículas del GTR³¹. En general, las partículas de GTR desvulcanizadas disminuyen su tamaño pasando de un valor medio de 450 a 300 micras (unas 300 micras para el GTRdmw, 350 micras para el GTRdcm y unas 390 micras para el GTRdm). Asimismo también se observa una mejor homogenización con una distribución de tendencia gaussiana, con un 70% de los tamaños de partícula de GTRdmw distribuidos entre 200 y 400 micras. Por el contrario las partículas de GTRdn sin desvulcanizar presentan un 40% de las partículas con un tamaño de 430 micras.

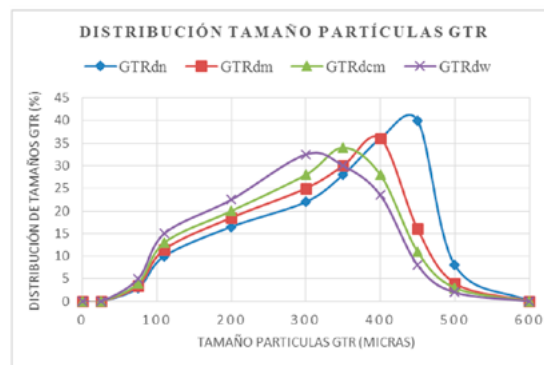


Figura 1.- Distribución del tamaño de las partículas de GTR, GTRdn, GTRdm, GTRdcm y GTRdmw

En la figura 2, puede apreciarse como la distribución homogénea de las partículas de GTR desvulcanizadas es mayor que las del GTR sin desvulcanizar, así como una forma y una morfología superficial distinta, donde las partículas de GTR desvulcanizadas presentan menor tamaño y mayor rugosidad, lo que se traduce en una mayor superficie específica. Por el contrario, las partículas de GTR sin desvulcanizar presentan alguna aglomeración de partículas. **Nótese que a medida que el desvulcanizado es más efectivo (de izquierda a derecha GTRdn, GTRdm, GTRdcm y GTRdmw) estas características se hacen más patentes.**

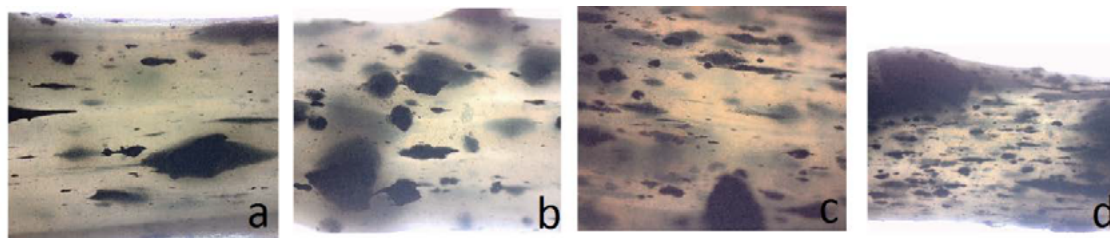


Figura 2. Imágenes obtenidas mediante microscopio óptico de las superficies de ruptura de las muestras: a) SBR/NR-GTRdn; b) SBR/NR-GTRdm; c) SBR/NR-GTRdcm; d) SBR/NR-GTRdmw.

tes, corroborándose estos resultados con la densidad de entrecruzamiento en el cual, las muestras de GTR desvulcanizadas por microondas presentan una mayor densidad de reticulación y, en consecuencia, una mayor compatibilidad entre la matriz GTR y del elastómero virgen SBR/NR.

Propiedades mecánicas

Las figuras 3 y 4 muestran las curvas esfuerzo-deformación a rotura de las muestras elastoméricas SBR/NR mezcladas y vulcanizadas con porcentajes de 20 phr, y 40 phr de GTR (los otros phr de GTR se comentan pero no se ofrecen las gráficas), con los desvulcanizados: GTRdn (sin desvulcanizar), GTRdm (desvulcanizado mecánico), GTRdcm (desvulcanizado químico-mecánico), y GTRdmw (desvulcanizado mediante microondas)³².

Si consideramos el Módulo de Young del elastómero virgen (SBR/NR), éste es siempre más bajo en todos los materiales analizados (1.64 MPa) demostrando que es el material con mayor elasticidad. Esto es lógico ya que es el material original y por tanto sin cargas añadidas, presentando la curva típica de los elastómeros. Por el contrario a medida que el contenido de GTR, aumenta, también lo hace el módulo de Young en todos los materiales, dependiendo este módulo asimismo del tipo de desvulcanizado empleado, de forma que con los materiales con GTR no desvulcanizado al ser la mezcla con el elastómero virgen defectuosa, demuestran ser los más frágiles y rígidos, aumentando esta rigidez al aumentar el contenido en GTR, ya que las partículas pasan a actuar como cargas. Así, el módulo de Young alcanza los valores más elevados (2.23 para el SBR/NR-20 y 2.88 para SBR/NR-40) para este GTR no desvulcanizado, mientras que con el desvulcanizado con microondas, estos valores son sensiblemente inferiores (1.74 para el SBR/NR-20 y 2.05 para el SBR/NR-40), asemejándose al elastómero virgen con porcentajes inferiores al 20phr para iniciar un incremento progresivo hasta 30phr, estabilizándose luego en los 40phr de GTR. Este comportamiento es debido a que para contenidos bajos de GTRdmw, éste vulcaniza conjuntamente con la matriz de SBR/NR, mientras que a medida que el contenido de GTRdmw aumenta algunas partículas pasan a actuar como cargas debido a posibles aglomeraciones por la deficiente dispersión de las mismas. Este comportamiento también se muestra cuando se incorporan partículas de GTR en matrices poliolefínicas^[31-33], vinílicas^[34,35] y otras. Entre estos dos extremos están los desvulca-

nizados mecánicos (GTRdm), más deficientes y por tanto alejados del elastómero virgen (1.93 para el SBR/NR-20 y 2.35 para el SBR/NR-40), y con un desvulcanizado más efectivo, el químico (1.84 para el SBR/NR-20 y 2.105 para el SBR/NR-40).

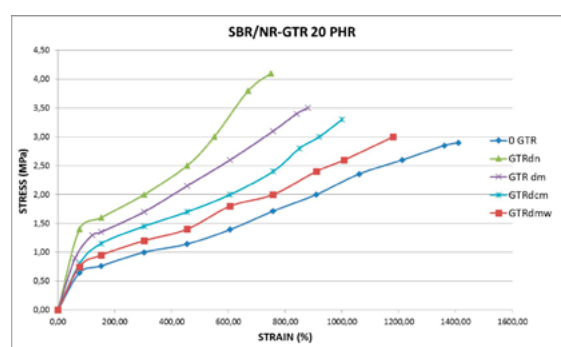


Figura 3.- Ensayo de Tracción-Deformación a la Ruptura de las mezclas SBR/NR-GTR 20 phr en función del tipo de desvulcanizado.

Si analizamos la resistencia máxima a la tracción, vemos que las diferencias que se observan entre estos nuevos materiales SBR/NR-GTR en función del contenido en GTR o del tipo de desvulcanizado son también patentes. Así, mientras que para el elastómero virgen (SBR/NR) la resistencia máxima a la tracción se alcanza precisamente en el punto de deformación a la rotura (2.92 MPa), las muestras con mezclas de GTR presentan valores de esta resistencia siempre más elevados, no coincidiendo en algún caso, este valor máximo con el punto de deformación a rotura, desviándose por tanto de su comportamiento elastomérico y comportándose más como materiales elásticos intermedios. Así, los valores más altos los vuelve a marcar el GTRdn no desvulcanizado (4.11 para el SBR/NR-20 y 4.62 para el SBR/NR-40), mientras que los más bajos vuelven a coincidir con el del mejor desvulcanizado, el del microondas (3.105 para el SBR/NR-20 y 3.41 para el SBR/NR-40). Entre estos valores se encuentran los desvulcanizados químicos (3.32 para el SBR/NR-20 y 3.73 para el SBR/NR-40), más efectivo y parecido al desvulcanizado con microondas, y el desvulcanizado mecánico (3.52 para el SBR/NR-20 y 4.06 para el SBR/NR-40), demostrándose una vez más una menor integración del GTR en la matriz con este tipo de desvulcanizado. Esta diferencia en cuanto a la resistencia máxima a la tracción se hace más patente a partir de concentraciones altas en GTR, (a partir de 30phr GTR) debido a que estas partículas desvulcanizadas no se integran totalmente dentro de la matriz SBR/NR, actuando como cargas.

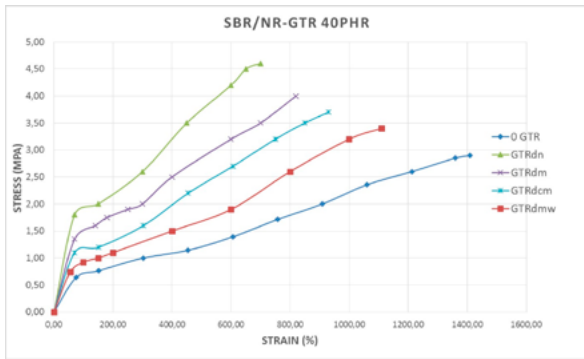


Figura 4.- Ensayo de Tracción-Deformación a la Rotura de las mezclas SBR/NR-GTR 40 phr en función del tipo de desvulcanizado.

Si comparamos ahora la deformación a la rotura de los materiales analizados vemos que efectivamente se cumple la condición de elastómero de la mezcla original (SBR/NR) con valores de 1409.27%, siendo el material más elástico y deformable de todos los analizados. Como en las magnitudes anteriores, al aumentar el contenido en GTR, o con los diferentes tipos de desvulcanizado, estos valores cambian, pero en este caso se invierten, como es lógico, al volverse en todos los casos los nuevos materiales formados por SBR/NR-GTR más rígidos y frágiles. Así el valor menor de deformación a la rotura lo presenta ahora la mezcla con GTR no desvulcanizado (1105% para el SBR/NR-20 y 710% para el SBR/NR-40), mientras que los valores más parecidos al elastómero virgen siguen siendo los de la mezcla con GTR desvulcanizado con microondas (1180% para el SBR/NR-20 y 1110% para el SBR/NR-40). Entre estos dos valores extremos se hallan las dos mezclas con GTR desvulcanizados restantes, el más efectivo, el químico, se asemeja al desvulcanizado con microondas (1002% para el SBR/NR-20 y 1136% para el SBR/NR-40), mientras que el desvulcanizado mecánico se aleja de estos resultados (882% para el SBR/NR-20 y 821% para el SBR/NR-40). También el contenido en GTR influye notablemente, así las mezclas SBR/NR-GTR superiores en 20 phr de GTR presentan valores de deformación a la rotura entre un 40 y 50% inferiores a la deformación del elastómero virgen SBR/NR. Este comportamiento corrobora los resultados del módulo obtenidos, donde la presencia de partículas de GTR o bien de desvulcanizados no efectivos aumentan el módulo, reducen la deformación y en consecuencia rigidizan y fragilizan la muestra elastomérica.

Finalmente, en cuanto a los valores de dureza media obtenidos, se observa en la tabla 1 que estos son muy variables, 22.85 shore A para el elastómero origen SBR/NR. Este valor queda de forma intermedia si lo comparamos con las mezclas SBR/NR-GTR, dependiendo del tipo de desvulcanizado y por supuesto del contenido de GTR en phr. Así para un 20 phr en GTR tenemos valores inferiores al elastómero original (16.2 GTRdn, 17.64 GTRdm, 11.41 GTRdcm, y 9.59 GTRdmw), mientras que para un 40 phr en GTR estos valores se incrementan en todos los casos, pero sin llegar a los valores del SBR/NR original en los mejores desvulcanizados de GTR (26.54 GTRdn, 27.85 GTRdm, 13.76

GTRdcm, y 13.06 GTRdmw). Si comparamos estos valores en función del tipo de desvulcanizado, podemos observar que a medida que el desvulcanizado es más efectivo los valores de dureza Shore A, disminuyen para todos los contenidos de GTR, quedando como hemos visto, incluso muy por debajo del valor del elastómero original (un 40%-50% inferior). Una de las posibles razones sea la mejor homogeneidad que alcanzan las muestras desvulcanizadas dentro del elastómero y en consecuencia los valores obtenidos son más acordes con los esperados para un material elastomérico.

Tabla II.- Resultados de las propiedades mecánicas de las distintas muestras analizadas (valores GTR expresados en phr)

Sample	Crosslink density $\times 10^{-5}$ (mol/cm ³)	Grado Hinchamiento (%)
0 phr of GTR	8.464	193
20 phr of GTRdn	6.012	232
40 phr of GTRdn	5.503	
20 phr of GTRdm	6.722	218
40 phr of GTRdm	6.486	
20 phr of GTRdcm	7.226	212
40 phr of GTRdcm	6.639	
20 phr of GTRdmw	7.695	200
40 phr of GTRdmw	7.123	

Densidad de entrecruzamiento

En la figura 5 se observa la variación de la densidad de entrecruzamiento en función del contenido en GTR (20phr y 40 phr) y de los diferentes tipos de desvulcanizado (GTRdn, GTRdm, GTRdcm y GTRdmw) en comparación con el elastómero inicial (SBR/NR) [33]. Tal como se aprecia el valor máximo de densidad de entrecruzamiento se presenta en las muestras SBR/NR 100% ($8.464 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³) y este valor cambia tanto en función del contenido en GTR, como del tipo de desvulcanizado previo a que han sido sometidas las muestras. Si nos centramos en el contenido de GTR, se aprecia que la densidad decrece al aumentar el contenido en GTR, esto es debido a que las partículas presentan un menor número de centros activos por unidad de volumen con los que generar entrecruzamientos mediante puentes de azufre en el posterior revulcanizado, influyendo por tanto de forma negativa en la densidad de entrecruzamiento. También influye en esta densidad de entrecruzamiento, el proceso de desvulcanizado, es decir, la rotura de enlaces S-S en las partículas de GTR.

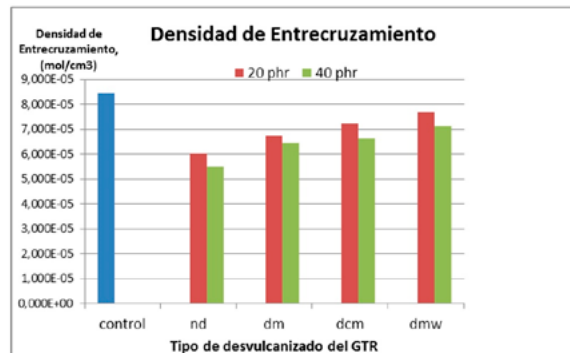


Figura 5.- Densidad de entrecruzamiento de las mezclas SBR/NR-GTR en función del contenido de GTR en phr, con diferentes tipos de desvulcanizado

Así podemos ver como con los mejores procesos de desvulcanizado, en nuestro caso el método de microondas (GTRdmw), se generan más centros activos en las partículas de GTR, lo que permite en el posterior revulcanizado crear una mayor densidad de entrecruzamiento. Finalmente indicar, que el (GTRdn) no desvulcanizado contiene la superficie que no fue activada o modificada, lo que reduce su compatibilidad con la matriz del elastómero SBR/NR. Como la superficie no se activó, las partículas de GTR tienen un área de superficie inferior para interactuar con el azufre. Además, en el proceso de activación se crean más centros activos en las partículas GTR lo que permite aumentar la interacción con el azufre.

En la figura 6 se observa, para las muestras con un 20 phr de GTR y en función de los diversos sistemas de desvulcanizado, que las muestras embebidas en tolueno experimentan un proceso de hinchamiento que es función del tiempo de inmersión. Este hinchamiento está relacionado con el grado de entrecruzamiento por puentes de azufre que presentan las muestras una vez revulcanizadas. Así, cuanto mayor es el entrecruzamiento menor será el grado de hinchamiento que las muestras experimenten. Esto es debido a que las muestras con una densidad de entrecruzamiento mayor permiten una menor entrada del disolvente (tolueno) dentro de sus intersticios. Se pone de manifiesto en la figura 6 que la muestra con mayor densidad de entrecruzamiento y por tanto con menor grado de hinchamiento es el elastómero virgen SBR/NR vulcanizado sin GTR (193%).

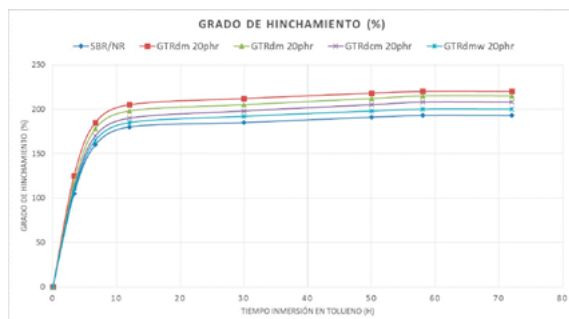


Figura 6.- Grado de hinchamiento en función del tiempo de inmersión en tolueno y del tipo de desvulcanizado

También se observa que la presencia de GTR en las distintas muestras incrementa el grado de hinchamiento de las mismas, sobretodo durante las primeras 4 horas, para estabilizarse en un valor prácticamente constante hasta completar el test de 72h. La muestra con mayor grado de hinchamiento (232%) y por tanto menor densidad de entrecruzamiento es la muestra sin desvulcanizar (SBR/NR-20GTRdn), mientras que la muestra desvulcanizada mediante microondas (SBR/NR-20GTRdmw) experimenta un hinchamiento máximo del 200%, hecho que pone de manifiesto que el desvulcanizado mediante microondas posibilita una mayor revulcanización y por tanto menor grado de hinchamiento. Valores intermedios presentan los otros dos tipos de desvulcanizado (215% para el SBR/NR-20 GTRdmc y 219% para el SBR/NR-

20 GTRdm), lo que demuestra la importancia de un mejor desvulcanizado. Cabe resaltar que si aumentáramos la cantidad de GTR también se incrementaría el grado de hinchamiento. También se observa la correlación entre los resultados obtenidos entre la densidad de entrecruzamiento y el grado de hinchamiento.

Tabla III.- Resultados de la densidad de entrecruzamiento (muestras SBR/NR-GTR 20 y 40 phr), y del grado de hinchamiento (muestras SBR/NR-GTR 20phr), en función del tipo de desvulcanizado.

Sample	Crosslink density $\times 10^{-5}$ (mol/cm ³)	Grado Hinchamiento (%)
0 phr of GTR	8.464	193
20 phr of GTRdn	6.012	232
40 phr of GTRdn	5.503	
20 phr of GTRdm	6.722	218
40 phr of GTRdm	6.486	
20 phr of GTRdem	7.226	212
40 phr of GTRdem	6.639	
20 phr of GTRdmw	7.695	200
40 phr of GTRdmw	7.123	

Análisis termogravimétrico

Los resultados de la degradación térmica de las distintas muestras SBR/NR-GTR para que se ha llevado a cabo el análisis termogravimétrico en atmósfera inerte (N₂)³⁴ se muestran en las figuras 7 y 8. Estos resultados hacen referencia a la degradación térmica y no termooxidativa debido a que se han realizado en atmósfera de N₂, con lo que el residuo obtenido se corresponde tanto al negro de humo como a otros aditivos inorgánicos propios de la formulación de la muestra o que lleva incorporados el GTR con las distintas formas de desvulcanizado (aunque se analizan todos los desvulcanizados solo se grafican los dos más representativos, SBR/NR-GTRdn, y para el SBR/NR-GTRdmw).

Es posible apreciar en estas figuras los termogramas del TGA y del DTG, respectivamente, de las muestras SBR/NR con presencia de GTR y con los diversos tipos de desvulcanizados utilizados. Los termogramas muestran claramente los distintos intervalos de temperatura que se corresponden con los distintos componentes que lleva incorporado cada muestra. Asimismo las curvas DTG también nos permiten vislumbrar los desplazamientos de las temperaturas de descomposición térmica en función del porcentaje de GTR y de si éste se ha visto sometido algún tipo de desvulcanizado.

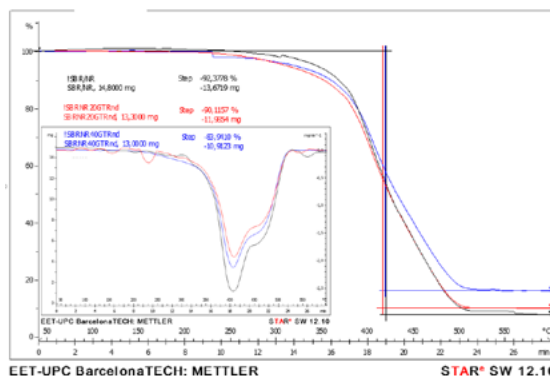


Figura 7.- Termograma (TGA) y derivada de la degradación térmica (DTG) de las muestras del SBR/NR-GTR no desvulcanizado, con 0 phr, 20 phr, y 40 phr

En general, se aprecia que las muestras tuvieron una primera pérdida de peso con una temperatura inferior a los 350°C, la cual se corresponde con la pérdida de agua y materiales altamente volátiles debido a su bajo peso molecular, elementos plastificantes, aceites, ceras y antioxidantes, los cuales fueron utilizados en la fabricación de los neumáticos. La segunda pérdida de peso ocurre en un intervalo de temperaturas entre 350°C y 500°C, y se corresponde con la degradación de los polímeros y materiales moderadamente volátiles relacionados con los elastómeros y los agentes de curado. En la mayor parte de los casos fue posible observar una última pérdida de peso hacia el final de la curva del TGA, la cual se corresponde a la degradación del carbón o negro de humo, aunque en este caso no debería haber aparecido debido a la ausencia de oxígeno.

También es posible determinar el contenido en carga de las muestras. Estas cargas son el residuo en peso que queda al final del análisis. Estos residuos que quedan son debidos al negro de humo, al óxido de silicio y a las cargas inertes que contiene el GTR. Por otra parte, las muestras de control presentan el contenido más bajo de cargas debido a que éstas no se han incorporado con el GTR. Como puede apreciarse, cuando el contenido de GTR se incrementa, el porcentaje de pérdida de peso disminuye. Esto significa que el contenido en negro de humo aumenta, así como el óxido de silicio y las cargas inertes.

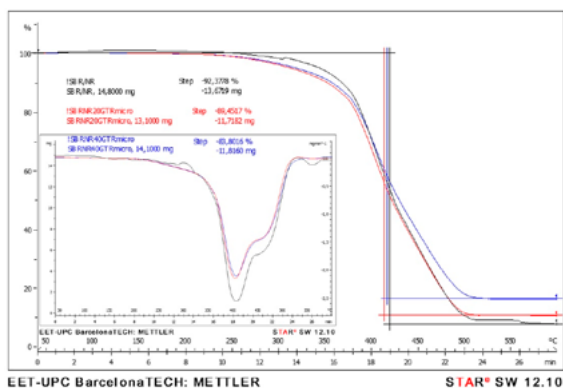


Figura 8.- Termograma (TGA) y derivada de la degradación térmica (DTG) de las muestras del SBR/NR-GTR desvulcanizado con microondas, con 0 phr, 20 phr, y 40 phr

La derivada de la degradación térmica (DTG) muestra diversos picos, uno a 410°C y un segundo pico a 470°C. Estos dos picos representan la temperatura de degradación del NR y SBR respectivamente. Sin embargo, el pico que se corresponde con la temperatura de degradación del SBR normalmente debería ser más evidente, a diferencia de lo que se muestra en estas curvas. Esto es debido a la procedencia del SBR utilizado, el cual no es puro, y lleva incorporada una pequeña cantidad de NR.

Sin embargo, el contenido de GTR y su forma de desvulcanizado no afectan de forma notable a la estabilidad térmica de la mezcla SBR/NR, ya que sus componentes tienen unas similares temperaturas de

degradación. Esto indica que el GTR tiene una buena compatibilidad con la matriz elastomérica. Aparte el caucho de los neumáticos se fabrica normalmente a partir del NR o del SBR, lo que da soporte a esta teoría de compatibilidad.

Análisis morfológico

Las microfotografías SEM de la superficie de fractura por tracción para las muestras con 20 phr de GTR se muestran en la figura 9, para tres tipos de desvulcanizado: A₁ y A₂) sin desvulcanizar (SBR/NR-GTRdn), B₁ y B₂) desvulcanizado mecánicamente (SBR/NR-GTRdm) y C₁ y C₂) desvulcanizado con microondas (SBR/NR-GTRdmw). Las imágenes A₁, B₁ y C₁, muestran una vista más general (50 aumentos), mientras que las imágenes A₂, B₂, y C₂, están tomadas entre 500 y 1000 aumentos³⁵.

Las primeras imágenes A₁, y A₂, muestran las partículas de GTRdn no desvulcanizadas. En concreto en la imagen A₁, se observa que las partículas no están distribuidas de forma homogénea, ni presentan uniformidad de tamaños, siendo este tamaño ligeramente superior a las desvulcanizadas. En la ampliación (imagen A₂), la adhesión de las partículas no desvulcanizadas de GTRdn en la matriz elastomérica SBR/NR, es deficiente, mostrando trayectorias de rasgado y fractura frágil en la superficie, lo que se traduce en que la presencia del GTRdn hace que las muestras sean menos elásticas, más frágiles, y con menos elongación.

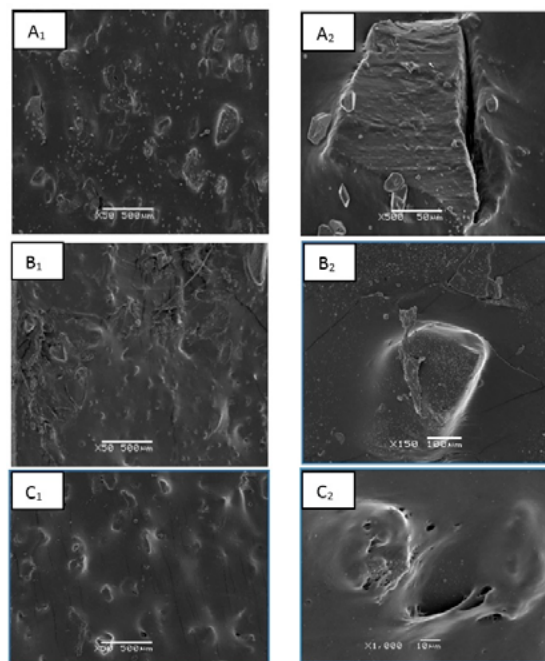


Figura 9: Microfotografías SEM de la zona de rotura mediante el ensayo a tracción del SBR/NR vulcanizado con 20 phr de: A₁ y A₂) GTRdn, B₁ y B₂) GTRdm, y C₁ y C₂) GTRdmw

En el otro extremo están las imágenes C₁ y C₂, con partículas de GTRdmw desvulcanizadas mediante microondas. En la primera imagen (C₁), se observa que los tamaños de partícula de GTR son menores, más homogéneos, y su distribución en la matriz SBR/NR

también es más homogénea, mostrando una superficie lisa y casi sin grietas que presenta una buena adhesión entre la matriz SBR/NR y el GTRdmw. Esta buena interacción mejora la resistencia a la tracción de las muestras y da un buen alargamiento a la rotura. La imagen C₂ muestra el detalle de una partícula de GTRdmw de unas 60 micras de grosor embebida totalmente dentro del elastómero SBR/NR, hecho que pone de manifiesto que el proceso de revulcanización entre las partículas GTRdmw y el SBR/NR ha sido efectivo.

En una posición intermedia se encontrarían las imágenes B₁ y B₂, las cuales se corresponden con partículas de GTRdm desvulcanizadas mecánicamente. Este tipo de desvulcanizado presenta peores resultados (mecánicos, térmicos, y de estructura), corroborando estos resultados la pobre adhesión y uniformidad que muestran las partículas de GTRdn no desvulcanizadas.

CONCLUSIONES

En este artículo se ha pretendido dar respuesta a dos objetivos principales: el primero crear un nuevo material elastomérico útil para la industria, formado por la mezcla de dos elastómeros vírgenes (50%SBR-50%NR), mezclados con neumáticos fuera de uso (GTR), considerando como variables, tanto el porcentaje de GTR en la mezcla (phr), como los diversos tipos de desvulcanizado. Como segundo objetivo se ha pretendido el análisis y validación de los distintos tipos de desvulcanizados empleados (no desvulcanizado, desvulcanizado mecánicamente, desvulcanizado química-mecánicamente y desvulcanizado con microondas). Para ello se han llevado a cabo ensayos mecánicos, térmicos y de estructura que nos han permitido valorar el mejor método de desvulcanizado y posterior revulcanizado de la mezcla (SBR/NR con GTR), así como la utilidad industrial del material elastomérico obtenido.

Los resultados señalan que el proceso de desvulcanizado de los neumáticos fuera de uso mediante microondas (GTRdmw) se presenta como el más efectivo, seguido del desvulcanizado químico-mecánico (GTRdcm), y del desvulcanizado mecánico (GTRdm), siendo este último el que presenta resultados más discretos en todos los ensayos efectuados.

Concretamente, con el desvulcanizado con microondas (GTRdmw) se ha mejorado la compatibilidad entre los neumáticos y el elastómero inicial (SBR/NR), demostrándose que el proceso de desvulcanizado homogeniza las partículas de GTR, disminuye su tamaño y rompe entre otros los enlace S-S, con lo que se permite una efectiva revulcanización. Los resultados a tracción obtenidos ponen de manifiesto este hecho, observándose un incremento de la resistencia a tracción y la deformación a rotura en todas las muestras desvulcanizadas con GTRdmw respecto de la muestras con GTRdn sin desvulcanizar. Asimismo también cabe señalar que los resultados de tracción de estas muestras han quedado por debajo de los obtenidos para el elastómero inicial SBR/NR. Los valores de densidad de entrecruzamiento y grado de hincha-

miento son máximos para el elastómero SBR/NR y decrecen en función de la cantidad de GTR que se va incorporado, hecho que demuestra que las muestras de SBR/NR presentan un mayor grado de entrecruzamiento que las muestras con GTR desvulcanizado y sobretodo, comparandolo con las muestras GTR sin desvulcanizar. También en este caso las diferencias entre los tipos de desvulcanizado se han hecho patentes de tal forma que el GTR desvulcanizado con microondas supera en un 40% al no desvulcanizado. Los resultados mediante análisis térmico (TGA) y SEM corroboran que las muestras de GTR desvulcanizadas con microondas interaccionan de forma más efectiva con el SBR/NR, creando enlaces por puente de azufre en el proceso de revulcanizado.

Indicar que con los valores obtenidos en los ensayos mediante la combinación SBR/NR-GTRdmw, con un máximo de 20phr en GTR, este nuevo material se adapta a los requisitos que por normativa se solicitan para las construcciones o elementos de protección, tanto por su elasticidad, como por su capacidad de absorber tanto el ruido como las vibraciones mecánicas.

REFERENCIAS

1. Prweb.com (2016). http://www.prweb.com/releases/tires_OEM/replacement_tire/prweb4545704.htm se accede el 20 de enero de 2017
2. WBCSD (2016). <http://www.wbcd.org/work-program/sector-projects/tires/overview.aspx> se accede el 20 de enero de 2017
3. ETRMA Annual Report 2013/ 2014. http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/etrma-annual-report-2014_web_single_pages.pdf se accede el 20 de enero de 2017
4. Merchant, A.A.; Petrich, M.A. Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon. *AIChE J.* **1993**, *39*, 1370-1376.
5. Lin, J.P.; Chang, C.Y.; Wu, C.H. Pyrolytic treatment of rubber waste: Pyrolysis kinetic of Styrene-Butadiene-Rubber. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, *66*, 7-14.
6. Hussein, I.A.; Wahhab, H.I.A.; Iqbal, M.H. Influence of polymer type and structure on polymer modified asphalt concret mix. *Can. J. Chem. Eng.* **2006**, *84*, 480-487.
7. Mujal, R.; Orrit, J.; Ramis, X.; Genescà, M. Study on dielectric, mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites with ground tyre rubber (GTR). *Polym. Polym. Compos.* **2012**, *20*, 755-766.
8. Mujal, R.; Marin, M.; Ballart, J. Dielectric properties of various polymers (PVC, EVA, HDPE, and PP) reinforced with ground tire rubber (GTR). *Science and Engineering of Composite Materials.* **2015**, *22*, 231-243.
9. Navarro, F.J.; Portal, P.; Martínez-Boza, F.J.; Gallagos, C. Novel recycled polyethylene/ground tire rubber/bitumen blends for use in roofing applications, Thermo-mechanical properties. *Polym. Test.* **2010**, *29*, 588- 595.

10. Mujal, R.; Orrit, J.; Ramis, X.; Genescà, M. Electrical applications of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) reinforced with used tires (GTR). *Afinidad*. **2012**, *557*, 7-17.
11. Zhang, X.X.; Lu, C.H.; Liang, M. Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *J. Polym. Res.* **2009**, *16*, 411-419.
12. Yazdani, H.; Karrabi, M.; Ghasmi, I.; Azizi, H.; Bakhshandeh, G.R. Devulcanization of waste tires using a twin-screw extruder: The effects of processing conditions. *J. Vinyl. Addit. Technol.* **2011**, *71*, 64-69.
13. Phadke, A.A.; Bhattacharya, A.K.; Chakraborty, S.K. Studies of Vulcanization of Reclaimed Rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1983**, *56*, 726-736.
14. De, D.; Das, A.; De, D.; Dey, B.; Chandra Debnath, S.; Chandra Roy, B. Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 917-927.
15. De, D.; De, D. Processing and material characteristics of a reclaimed ground rubber tire reinforced Styrene Butadiene Rubber. *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2*, 486-495.
16. Mujal, M.; Orrit, J.; Ramis, X. et al. Study on dielectric, thermal, and mechanical properties of the ethylene vinyl acetate reinforced with ground tire rubber. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2011**, *30*, 581-592.
17. Mangili, I.; Collina, E.; Anzano, M.; Pitea, D.; Lasagni, L. Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *102*, 15-24.
18. García, P.S.; De Sousa, J.A.; De Lima, S.A.; Cruz, C.H. Devulcanization of ground tire rubber: Physical and Chemical change after different microwave exposure times. *Express Polym. Lett.* **2015**, *11*, 1015-1026.
19. Colom, X.; Faliq, A.; Formela, K.; Cañavate, F. FTIR spectroscopy and Thermogravimetric analysis of ground tire rubber devulcanized by microwave treatment. accepted to Polymer Testing. *FALTA NOM REVISTA*. **2016**, *52*, 200-208.
20. Scuracchio, C.H.; Waki, D.D.; Da Silva, M.L. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwave. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 893- 897.
21. Novotny, D.S.; Marsh, R.L.; Masters, F.N.; Tally, D.N. Microwave devulcanization of rubber. Goodyear Tire and Rubber. US 4104205 A. 1978.
22. Hirayama, D.; Saron, C. Chemical modification in styrene-butadiene rubber after microwave devulcanization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 3975-3980.
23. Rajan, V.V.; Diekers, W.K.; Joseph, R.; Noordermeer, J.W.N. Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 811-834.
24. Isayev, A.I. Recycling of rubbers. *Science and Technology of rubber*. **2005**, *3*, 663-701.
25. Sun, X.; Isayev, A.I. Ultrasound devulcanization: comparison old synthetic isoprene and natural rubbers. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7520- 7529.
26. Yuanhu, L.; Suhe, Z.; Yaqin, W. Microbial desulfuration of ground tire rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1662- 1668.
27. Thostenson, E.T.; Chou, T.W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* **1999**, *30*, 1055-1071.
28. Morin, J.E.; Williams, D.E.; Farris, R.J. A novel method to recycle scrap tires: high-pressure, high temperature sintering. *Rubber Chem. Technol.* **2002**, *75*, 955- 968.
29. Flory, P.J.; Rehner, J. Statistical Mechanics of crosslinked polymer networks II. Swelling. *J. Phys. Chem.* **1943**, *11*, 521- 526.
30. Ellis, B.; Welding, G.W. Estimation from swelling of the structure contribution of chemical reactions in the vulcanization of natural rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1964**, *37*, 571-575.
31. Colom, X.; Cañavate, J.; Carrillo, F.; Velasco, J.I.; Pagès, P.; Mujal, R.; Nogués F. Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2369– 2378.
32. Mujal, R.; Orrit, J.; Ramis, X. et al. Dielectric, thermal, and mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene reinforced with used tires. *Adv. Polym. Tech.* **2013**, *32*, 399-415.
33. Orrit, J.; Mujal, R.; Rahhali, A.; Marin, M.; Colom, X.; Belana, J. Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber. *J. Compos. Mater.* **2010**, *45*, 1233-245.
34. Orrit, J.; Mujal, R.; Nogués, F.; Colom, X. Comportamiento dieléctrico de materiales compuestos reforzados con Ground Tire Rubber (GTR). *Afinidad*. **2009**, *66*, 293-299.
35. Mujal, R.; Marin, M.; Orrit, J. et al. Dielectric, mechanical, and thermal characterization of high-density polyethylene composites with ground tire rubber. *J. of Thermoplast. Compos. Mater.* **2012**, *25*, 537-559.