

SITUACIÓN ACTUAL DEL TRATAMIENTO DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO Y POSIBILIDADES DE OBTENCIÓN DE NEGRO DE HUMO DE ALTA PUREZA

F.A. López¹, A.López-Delgado¹, F.J.Alguacil y J. Manso²

¹ Laboratorio de Innovación y Reciclado de Materiales
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). CSIC. Avda. Gregorio del Amo,
8. 28040 Madrid (flopez@cenim.csic.es)

² Química Industrial Procesa, S.L. Paseo de la Rinconada, 8. 28023 Madrid

1.- Introducción

El objetivo de este Informe es estudiar la situación actual del tratamiento de neumáticos fuera de uso con especial atención a los procesos de pirólisis y gasificación. Del estudio realizado se deduce que el negro de humo pirolítico, con calidad equivalente a la serie 700, tiene en la actualidad usos y aplicaciones industriales, pero es posible, mediante procesos de purificación, mejorar su calidad y alcanzar negro de humo de la serie 600, con aplicaciones de mayor valor añadido. Las previsiones del mercado, señalan un aumento creciente de las necesidades de negro de humo en el mundo, especialmente en los países emergentes. El proceso IK-10S, que se describe en el Informe, y que constituiría la base de futuros proyectos de I+D+i, puede ser utilizado para alcanzar este objetivo, si bien, requiere un estudio en profundidad, realizado a una mayor escala, para establecer sus costes y calidades finales alcanzables.

2.- Marco General Legislativo sobre el tratamiento de Neumáticos Fuera de Uso

Los Neumáticos fuera de uso (NFU) son un residuo catalogado por la UE como residuo tóxico y peligroso (Lista Europea de Residuos. Código: 16.01.03), y su gestión está regulada, de forma general en la Ley 10/1998 Básica de Residuos y en particular en el Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso 2001-2006, aprobado en octubre de 2001 (BOE núm. 260 de 30 de octubre de 2001) en Consejo de Ministros y Real Decreto 1619/2005, de 30 de diciembre (BOE núm.2 de 3 de marzo de 2006) sobre gestión de NFU para regular las obligaciones de los agentes económicos que intervienen en todas sus fases y las condiciones generales de gestión de estos residuos. Recientemente, dentro del Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2007-2015, se redacta el II Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso (2007-2015 II PNFU) como revisión del Plan Nacional en vigor.

Dentro del ámbito autonómico, cuatro Comunidades han desarrollado normas específicas (Castilla y León; País Vasco, Valencia y Aragón). Algunas Comunidades Autónomas, han desarrollado además programas concretos de gestión de NFU enmarcados en planes de residuos de mayor alcance, como es el caso del Principado de Asturias (Sub plan específico de Neumáticos dentro del Plan Básico de Gestión de Residuos de Asturias (2001-2010); Junta de Castilla y León, que incluye en su Estrategia Regional de Residuos 2001-2010 un Programa específico de NFU; La Junta de Castilla la Mancha en su Plan de Residuos Urbanos de 1999; el Gobierno de las Islas Baleares en el Plan Director Sectorial para la Gestión de Residuos de Construcción, Demolición, Voluminosos y Neumáticos Fuera de Uso de la Isla de Mallorca; la Junta de Extremadura, en el Plan Director de Gestión

integrada de Residuos (línea de Residuos Especiales); la Comunidad Foral de Navarra, en Plan Integrado de Gestión aprobado en 1999 y el Gobierno de Aragón, que ha desarrollado un Programa Específico de Neumáticos dentro de su Plan de Gestión Integral de Residuos (GIRA 2005-2008).

Estas actuaciones Autonómicas, han aplicado las disposiciones contenidas en las Directivas Europeas 74/442/CEE de Residuos y 1999/31/CE relativa al vertido de residuos y en la Ley 10/1998 de Residuos. Las actuaciones contempladas en los Planes comentados, están orientadas a suprimir su eliminación a través de vertederos, controlar su gestión por medio de autorizaciones y fomentar su reutilización, valorización y especialmente el reciclado.

Basándose en la aplicación del real Decreto 1619/2005, de 30 de diciembre, sobre la gestión de los Neumáticos Fuera de Uso, se han constituido dos Sistemas Integrados de Gestión (SIG), uno de ellos denominado SIGNUS ECOVALOR, creado legalmente el 19 de mayo de 2005 y que agrupa a la mayor parte de los fabricantes de neumáticos del mercado nacional, y el otro, TRATAMIENTO DE NEUMÁTICOS USADOS (TNU) gestionado por ASINME y constituido el 13 de julio de 2006 y en el que participan gran parte de los importadores de neumáticos.

3.- Situación actual de la generación de NFU en España

En la Tabla 1 se recogen los datos de generación de NFU en España y en Europa en base a los datos del año 2005, últimos datos estadísticos publicados.

Tabla 1.- Evolución de la generación de NFU en España y en Europa (Datos del año 2005. Los datos Europeos, referidos a la Europa de los 15).¹

NFU generados (t)	1998	2005
España	241.081	302.000
Europa	2.522.140	2.796.000

A pesar de que se trata de cifras referidas al año 2005, se considera como cifra de producción anual unas 300.000 t/año de NFU. Basándose en los datos declarados de los dos Sistemas Integrados de Gestión, en el año 2007, el Sistema Integrado de Gestión SIGNUS², recogió 213.542 t a las cuales hay que añadir las 55.331 t recogidas por TNU³ lo que harían un total de 268.873 t en el año 2007, cifra que se aproxima a la indicada anteriormente. Esta cifra que puede aumentar en los próximos años como consecuencia de la constante renovación del parque de vehículos, el incremento de los vehículos fuera de uso y las políticas estatales de rejuvenecimiento del parque automovilístico (Plan Prever o similares). Las estimaciones recogidas en el II Plan Nacional de Vehículos Fuera de Uso, prevén un incremento de los vehículos tratados cada año, pudiéndose llegar a 1.300.000 unidades en el año 2010.

¹ European Tyre Recycling Association. <http://www.etra.eu.com>

² SIGNUS. Memoria Anual 2007

³ TNU. Memoria 2007-2008.

4.- Situación actual del tratamiento de NFU en España

En la Tabla 2 se recogen los datos de tratamiento de NFU en España y su evolución en los últimos años.

Se observa, que los últimos siete u ocho años, se ha reducido en un 30% el almacenamiento en vertederos y se han aumentado considerablemente otras opciones de tratamiento de los NFU. La situación en Europa es diferente. En 1992, el 65% de la producción de NFU en la UE era destinada a su almacenamiento en vertederos, en el año 2002, la cifra se redujo al 35% y en el año 2004, la cantidad de NFU gestionada a través de vertederos, era tan solo del 15% del total de NFU generados en la Europa de los 15. Estos datos se reflejan en la Tabla 3 que recoge los porcentajes de tratamiento de los NFU en la Europa de los 15 y en España (datos año 2004). Se observa que mientras en la UE la gestión mediante depósito en vertedero fue realizada para el 15% de los NFU, en España la cantidad de neumáticos que recibió ese tratamiento ascendió al 50%. En la UE los tratamientos más extendidos son la revalorización energética y el reciclado, que representan el 32 y el 30% de los NFU generados. En España, estas modalidades de gestión representan el 17.2 y el 17% respectivamente.

Tabla 2.- Evolución del Tratamiento de los NFU en España en los últimos años

Destino	1998 ⁴		1999		2005 ⁵	
	T NFU	%	T NFU	%	T NFU	%
Exportación	3.631	1.5	-	-	15.000	5.0
Recauchutado	35.664	14.6	26.500	11.1	45.000	14.9
Reciclaje	1.000	0.4	3.500	1.5	41.000	13.6
Valorización Energética	8.000	3.3	11.000	4.6	50.000	16.5
Vertedero	195.000	80.2	198.000	82.8	151.000	50.0
Total	242.995		239.000		302.000	

Tabla 3.- Modalidades de tratamiento de los NFU en la UE de los 15 y en España (Datos del año 2004)

Destino	%	
	UE	España
Exportación	11.0	6.4
Recauchutado	12.0	12.2
Reciclaje	30.0	13.9
Valorización Energética	32.0	17.2
Vertedero	15.0	50.3

⁴ GEDESMA. "Reciclaje y Productos Reciclados". 2001

⁵ II Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso. Ministerio de Medio Ambiente. 2008 y SIGNUS. Memoria Anual 2007.

Tanto el RD 1619/2005 como el II PNFU, recogen los requisitos establecidos en el R.D. 1482/2001, de 27 de diciembre, de prohibición de depósito de NFU en vertedero desde el 16 de julio de 2003 para neumáticos enteros y a partir del 16 de julio de 2006, para neumáticos troceados.

Para mejorar esta situación y completar los objetivos del IPNFU, el IIPNFU establece como objetivos a alcanzar durante el período de vigencia del Plan los siguientes:

- Reducción de un 10% en peso de los NFUs generados mediante alargamiento de su vida útil, mejora del uso de los neumáticos y de las condiciones de la conducción de vehículos.
- Recuperación y valorización del 98% de los neumáticos generados antes de 2008.
- Recauchutado de al menos el 20% en peso de los NFUs.
- Reciclado del 50% de los NFUs generados, correspondiendo el 40% de la cantidad total a su utilización como materiales constituyentes de mezclas bituminosas para pavimentos de carreteras y el 10% restante a la utilización en otras aplicaciones industriales.
- Recuperación y reciclado del 100% del acero procedente de las plantas de tratamiento de NFUs.
- Valorización energética del 30% de los NFUs generados.

5-. Tecnologías de reutilización y valorización existentes en la actualidad

Los neumáticos son estructuras tubulares complejas (se utilizan hasta 200 compuestos químicos diferentes) compuestas fundamentalmente de caucho natural (su principal componente), cauchos sintéticos, negro de humo (carga de refuerzo), agentes químicos (azufre, óxido de zinc y aditivos), aceites minerales y fibras reforzantes (hilos de acero y textiles). Los cauchos sintéticos más utilizados en la actualidad son estireno-butadieno (SBR), polisoprenos sintéticos (IR) y polibutadienos (BR). La matriz de caucho más utilizada es el copolímero estireno-butadieno (SBR), con un 25% en peso de estireno o una mezcla de caucho natural y SBR. La combinación de cauchos naturales y sintéticos, se realiza de modo que los cauchos naturales proporcionen elasticidad y los sintéticos, estabilidad térmica. El proceso de vulcanizado a que se someten los neumáticos, es un entrelazamiento de cadenas de polímeros con moléculas de azufre a alta presión y temperatura. En este proceso, el caucho pasa de ser un material termoplástico a ser un elastómero. El negro de humo, formado por partículas muy pequeñas de carbono, aumenta la tenacidad y la resistencia a la tracción, a la torsión y al desgaste.

De forma general, el neumático está compuesto por diversos componentes. En la Tabla 4 se recoge la composición típica porcentual por componentes de los NFUs. La composición química elemental media de los neumáticos usados⁶, se recoge en la Tabla 5.

⁶ Projet d'état 10 Dec. 2003: Aide à l'exécution relative à l'entreposage au traitement et à la valorisation des pneus usagés. OFEFP. Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage. Suisse.

Tabla 4.- Composición típica porcentual por componentes de un neumático fuera de uso (European Tyre Recycling Association, ETRA)

Componente	Turismos (%)	Vehículos Pesados (%)	Función
Caucho y elastómeros	48	45	Estructural-Deformación
Negro de humo	22	22	Mejora de propiedades físicas
Refuerzos metálicos (Acero)	15	25	Formación esqueleto estructural
Refuerzos textiles	5	0	Formación esqueleto estructural
Óxido de Zinc	1.2	2.1	Catalizador
Azufre	1	1	Agente vulcanizante
Aditivos y otros	10	9	
Peso del neumático (kg)	6.5 – 9	55 – 80	

Tabla 5.- Composición química elemental de un NFU

Elemento	% peso
C	70
H	7
S	1
N ₂	0.5
O	4
ZnO	1
Fe	16
Ácido esteárico	0.3
Halógenos	0.1
Ligandos cupríferos	200 mg/kg
Cd	10 mg/kg
Cr	90 mg/kg
Ni	80 mg/kg
Pb	50 mg/kg

Un esquema del modelo de gestión utilizado en los SIG se recoge en la Figura 1.

Existe una gran producción tecnológica en los últimos años acerca de la valorización de los NFUs. En la base de datos Derwent Innovation Index, aparecen unas 130 patentes en el período 2000-2006 sobre diferentes tecnologías de valorización de los NFUs. La producción científica es aún más abundante, existiendo más de 140 trabajos científicos sobre procesos de tratamiento de neumáticos usados recogidos en el Current Contents Connect del ISI Web of Knowledge de Thompson.

Existen varios tipos de tecnologías empleadas para la recuperación y/o reciclaje de los NFUs; según el uso que se le vaya a dar, se emplearán una o varias tecnologías. Se pueden distinguir las siguientes:

- **Tecnologías fuera de los sistemas de reciclado del material:** se puede citar el denominado *Buffing* (suele ser una parte del proceso de recauchutado que no incluye a los neumáticos al final de su vida útil), recanalado y recauchutado.
- **Tratamientos Mecánicos:** proceso mecánico mediante el cual los neumáticos son comprimidos, cortados o fragmentados en piezas irregulares. Entre ellos se encuentran fabricación de balas, troceado (*ripping*), trituración (*cutting*).
- **Tecnologías de reducción de tamaño:** se distingue entre el realizado a temperatura ambiente, criogénico y húmedo.
- **Tecnologías de Regeneración:** desvulcanización, recuperación del caucho (*reclaiming*), modificación superficial, modificación biológica.
- **Otras tecnologías:** Pirólisis-Termólisis.

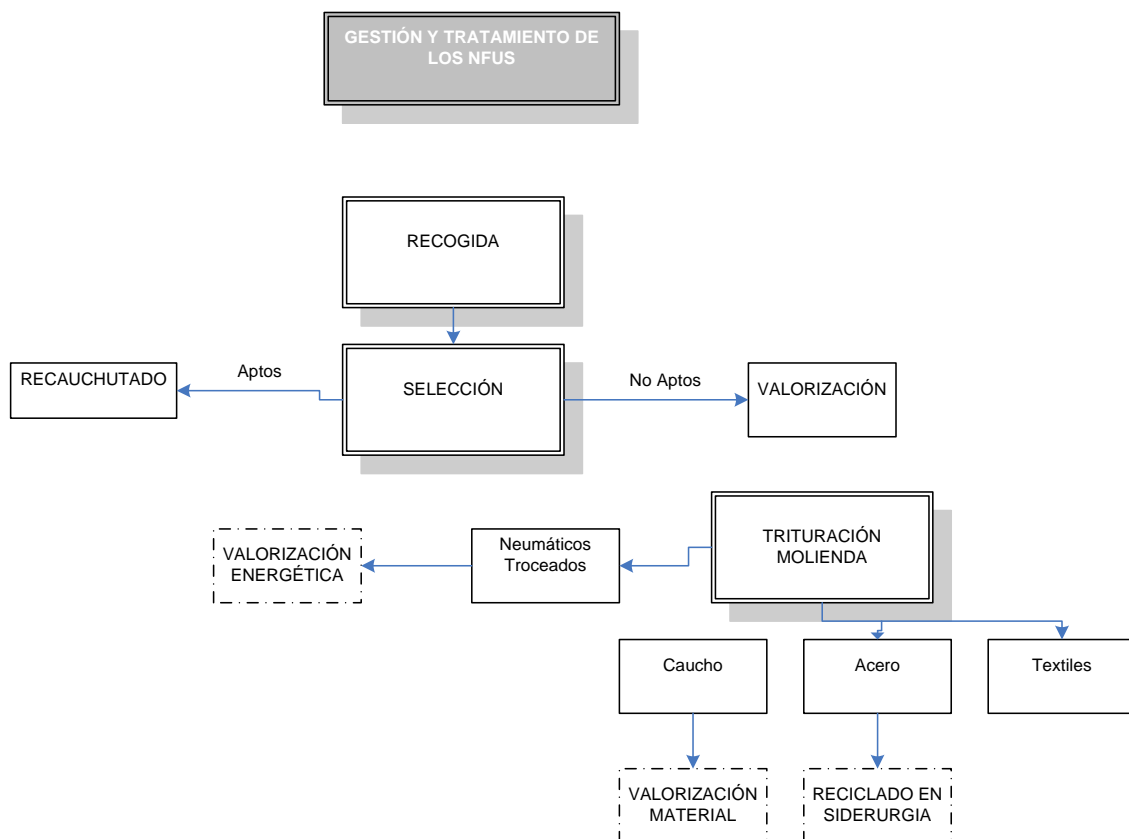


Figura 1.- Esquema de gestión de los NFU (Fuente: TNU. Memoria 2007-2008)

En la Figura 2 se clasifican las diferentes tecnologías de reciclaje según el nivel de tratamiento. Es interesante resaltar que dependiendo de la aplicación que se le vaya a dar se empleará un nivel, varios o todos los niveles. Los datos se han obtenido de la Asociación Europea de Reciclaje de Neumáticos (ETRA)⁷, del año 2003. En la tabla 6 se proporciona un sumario de los materiales obtenidos, tamaño en milímetros y tecnologías más empleadas, donde el término *Todas las fuentes* incluye: neumáticos usados de camión y coche, neumáticos enteros de camión y coche, cámara de aire del neumático, mezcla de neumáticos coche/camión y otros neumáticos.⁸

⁷ ETRA (European Tyre Recycling Association). www.etra-eu.org

⁸ E. Cano Serrano, L. Cerezo García y M. Urbina Fraile. Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso. Informe de Vigilancia Tecnológica. 2007. ISBN-13: 9878-84-611-8343-2

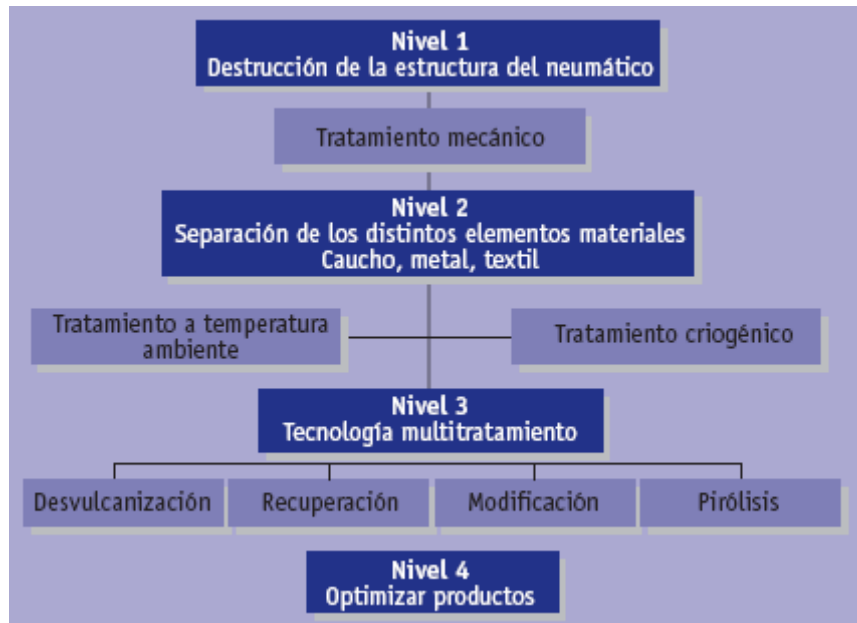


Figura 2.- Niveles de tratamiento de los NFUs

La **recuperación del caucho** lleva consigo procesos previos de trituración con cuchillas giratorias que giran entre 15 y 20 rpm. Posteriormente se lleva a cabo la trituración final que puede realizarse a temperatura ambiente mediante molinos clásicos, separándose la parte textil y la parte férrica mediante separación magnética⁹ o bien a baja temperatura (molienda criogénica)¹⁰ que se realiza con nitrógeno líquido entre -60 °C y - 70°C. También se han desarrollado procesos de molienda en húmedo. En este caso, se obtiene un producto final más fino y homogéneo, con tamaño de grano inferior a 100 Mallas ASTM.

Actualmente, el potencial del mercado se centra en el granulado a temperatura ambiente, pues la calidad requerida del polvo para las distintas aplicaciones empleadas no justifica la duplicación del coste¹¹ (en el caso de molienda criogénica).

⁹ MYHRE, Marvin; MACKILLOP, Duncan A. *Rubber Chemistry and Technology* 75 (3) (2002) p. 429-474.

¹⁰ Club Español de los Residuos. *Seminario sobre innovación en el aprovechamiento de NFUs*. Colegio Oficial de Ingenieros de Industriales de Madrid, 20 diciembre 2000.

¹¹ MARCOS, Angel. *Revista de Plásticos Modernos* 89 (587) (2005) p. 473-481.

Tabla 6.- Caracterización de los productos según tecnologías utilizadas.

<i>Producto</i>	<i>Tamaño</i>	<i>Fuente</i>	<i>Tecnología</i>
Neumático entero (W)		Neumáticos enteros coche- camión	Mecánica (M)
Trozos (X)	> 300 mm	Todas	Mecánica (M)
Tiras (shred) (S)	50-300 mm	Todas	Mecánica (M)/reducción a temperatura ambiente (A)
Astillas (chips) (C)	10-50 mm	Todas	Mecánica (M)/reducción a temperatura ambiente (A)
Granulado (G)	1-10 mm	Todas	Reducción a temperatura ambiente (A)/criogénico (C)
Polvo (P)	< 1 mm	Todas	Reducción a temperatura ambiente (A)/criogénico (C)
Polvo fino (F)	< 500 μ m	Todas	Reducción a temperatura ambiente (A)/criogénica (C)/ recuperación (R)/ desvulcanización (D)
Buffins (B)	0-40 mm	Neumáticos pisados camión-coche	Buffing (B)
Recuperado (reclaiming) (R)	Normalmente se suministra en bloques	Todas y granulado	Recuperación (R)
Desvulcanizado (D)	Depende del tamaño del polvo	Polvo de todas las fuentes	Reducción criogénica (C)/ temperatura ambiente (A)/ desvulcanización (D)
Pirólítico (Y)	< 10 mm	Todas	Pirólisis (P)/buffing (B)/ Reducción criogénica (C)
Productos de Carbón (Z)	< 500 μ m	Pirólítico	Otras tecnologías (O)

El caucho obtenido en este proceso (GTR), contiene alrededor de un 30% en peso de negro de humo, un 2% de ZnO y alrededor de un 8% de otros componentes.

Las aplicaciones de este caucho recuperado son básicamente:

- **Reutilización en la fabricación de nuevos neumáticos:** Los neumáticos actuales contienen aproximadamente un 5% en peso de GTR. Algunos fabricantes de neumáticos consideran que el uso de hasta un 10% de caucho reciclado no altera sus prestaciones y calidad.
- **Desvulcanización¹²:** Es un proceso costoso y poco utilizado si bien se están desarrollando nuevos procesos químicos, mecánicos (mediante ultrasonidos) y bacteriológicos que permitan una mayor utilización del GTR.
- **Fabricación de mezclas bituminosas para pavimentos de carreteras:** Se basa en la utilización de GTR como parte del material ligante o capa selladora del asfalto (caucho asfáltico) o como árido (hormigón de asfalto modificado con caucho). Dependiendo del sistema adoptado se pueden emplear entre 1000 y 7000 neumáticos por kilómetro de carretera de dos carriles, cifras tan elevadas que colocan a la reutilización en pavimento asfáltico como una de las grandes soluciones para emplear los NFUs. Las mezclas bituminosas pueden obtenerse por vía seca, añadiendo el GTR a los áridos a pie de obra para luego mezclarlo todo con

¹² ADHIKARI, B.; DE, D.; MAITI, S. *Progress in Polymer Science* 25 (2000) p. 909-948.

los betunes o bien por vía húmeda ^{13,14} mezclando el GTR con los betunes en la planta de fabricación de estos últimos, mezclándose posteriormente a pie de obra con los áridos. Otro procedimiento de utilización se denomina vía húmeda in situ, que consiste en mezclar el GTR con los betunes e inmediatamente después efectuar la mezcla del ligante así obtenido con los áridos, todo ello a pie de obra.

- **En la industria del cemento:** Existen estudios sobre la adición de granulado de caucho procedente de NFUs en cemento u hormigón, encontrándose los mejores resultados sobre cemento autocompactante¹⁵ o Pórtland¹⁶. Se han desarrollado también estudios sobre la posibilidad de emplear el sistema Pórtland Tipo I – caucho molido NFU (0.29-0.59 mm) en el campo de la construcción.

La **regeneración del caucho**¹⁷, consiste en la rotura de las cadenas que forman el material, fundamentalmente las cadenas S-S, mediante procesos térmicos y químicos, para obtener una materia prima que, aunque distinta de la original en cuanto a su calidad, puede volver a vulcanizarse y fabricar de nuevo caucho, que no es utilizado en la fabricación de nuevos neumáticos debido a las exigencias de calidad pero que tiene otras aplicaciones en la fabricación de productos de caucho o cubiertas macizas para determinados vehículos. El proceso es relativamente sencillo para el caucho natural, pero mucho más complicado cuando se aplica en cauchos sintéticos.

La Tabla 7 recoge las utilizaciones en España del caucho recuperado de los NFUs en función de su granulometría.

La revalorización energética: La composición química del neumático, basada en un alto porcentaje de sustancias que proceden del petróleo, lleva asociado un poder calorífico elevado, próximo a las 7.500 kcal/kg, lo que le convierte en un combustible de sustitución, apto para usos industriales de gran demanda energética. Los procesos de revalorización energética son fundamentalmente tres:

1. **Valorización por regeneración de energía:** Es una solución muy limitada en España. Se utiliza en Baleares y Melilla donde la presencia de instalaciones del Consell del Parque de Tecnologías Ambientales en Mallorca y la empresa Remesa en Melilla, permiten el aprovechamiento para la obtención de energía eléctrica. En el año 2007, se estima que alrededor de un 2% del total de los NFUs se utilizó en este tipo de procesos. En estos casos, se han utilizado NFUs enteros.
2. **Valorización en hornos de cemento:** Con algunas pequeñas excepciones en las que el neumático puede ser utilizado entero, la introducción en los hornos requiere un triturado previo para su transformación en un combustible de sustitución con las

¹³ GALLEGO, J. “Mezclas bituminosas fabricadas con betunes de alto contenido de caucho. Aplicaciones al recrecimiento de un pavimento rígido en la A-7”. *Revista de Obras Públicas* (Diciembre 2003).

¹⁴ TOMÁS, R. “Panorámica general sobre la utilización de NFU en carreteras”. *Jornada Comunidad de Madrid* (5 de Abril de 2006).

¹⁵ MARCOS, Angel. *Revista de Plásticos Modernos* 89 (587) (2005) p. 473-481.

¹⁶ ALBANO, C.; CAMACHO, N.; REYES, J.; FELIU, J.L.; HERNÁNDEZ, M. *Composite Structures* 71 (2005) p. 439-446.

¹⁷ HAN, SC.; HAN, MH. *Journal of Applied Polymer Science* 85 (12) (2002) p. 2491-2500.

características exigidas para ser alimentado sin que su empleo modifique los parámetros de combustión del horno. Su uso no está tan extendido en España como en el resto de países de nuestro entorno. En España, SIGNUS y ALIAPUR, han definido un conjunto de especificaciones que deben reunir los productos derivados de los NFUs para su utilización como combustible de sustitución. En la Tabla 8 se recogen dichas especificaciones en las que se limita la granulometría y el contenido en acero. Como ya se ha comentado, existen en España 13 instalaciones que utilizan estos materiales como combustibles de sustitución.

3. Utilización en la industria siderúrgica: Se trata de una iniciativa, aún por desarrollar. En el Horno Alto, la utilización de NFUs está basada en la sustitución de la antracita por triturado de caucho que permitiría recuperar el acero incorporándolo al arrabio. Los problemas que plantea esta utilización son los contenidos de Zn y S. En el caso del Horno Eléctrico de Arco, la inyección de granulado de caucho o incluso de negro de humo pirolítico, permitirían aprovechar los contenidos en Fe y Zn así como el poder reductor del C.

Junto a estos procesos de valorización energética, se han desarrollado otros procesos, en mayor o menor estado de desarrollo, más respetuosos en cuanto a las emisiones gaseosas que la valorización energética. Estos procesos se pueden clasificar en función de las necesidades de oxígeno. Si la conversión de los NFUs se realiza con un déficit de oxígeno, combustión parcial, parte de la energía almacenada en forma de energía química del material orgánico, quedará liberada como gases de combustión; este proceso se conoce con el nombre de gasificación. Si la gasificación se realiza por vía seca, en ausencia total de oxígeno, el proceso se denomina pirólisis

Tabla 7.- Aplicaciones del caucho recuperado de los NFUs en España en función de la granulometría. (Según datos del IIPNFU. Ministerio de Medio Ambiente. 2008)

Aplicaciones	Granulometría (mm)	%
Bases elásticas en pavimentos deportivos	1.5 – 5.0	13.4
Campos de hierba artificial	0.5 – 2.0	60.0
Pavimentos multiusos	1.5 – 4.0	1.3
Suelos de seguridad	1.5 – 4.0	11.3
Aislamientos acústicos y contra el ruido	0.5 – 1.5	3.3
Pistas de atletismo	1.5 – 4.0	5.0
Industria del caucho y asfaltos modificados	0.0 – 0.4	5.7

Tabla 8.- Especificaciones técnicas de los NFU para su empleo como combustible de sustitución en cementeras.

Máxima longitud en cualquier dirección de la pieza	Especificaciones
35-110 mm	> 70% de las partículas
> 125 mm	< 7% de las partículas
< 20 mm	< 10% en peso
% partículas con alambres de acero < 20 mm	< 7% de partículas
Partículas de acero libre	< 3% en peso

Las materias primas que se obtienen de los tratamientos de reciclado, son principalmente caucho (granulado o polvo), acero y compuestos textiles. En España, existen en la actualidad 16 plantas recicladoras de NFU y 13 plantas de revalorización energética.

6.- Pirólisis de NFU: Obtención de Negro de Humo pirolítico

Entre las posibles vías de valorización de los neumáticos está la pirólisis, en la que los neumáticos se reducen a unas corrientes gaseosas, de aceite condensable, residuo carbonoso y metal. A pesar de las investigaciones realizadas, existen aún pocas instalaciones en España en operación comercial, si bien sigue habiendo en la actualidad proyectos basados en la pirólisis de neumáticos que tratan de llegar a la rentabilidad mediante distintas estrategias de valorización de los productos.

En el proceso de pirólisis se calientan los trozos de neumático (1-3 cm) a temperatura moderada (400-800°C) en ausencia de oxígeno o con una cantidad limitada del mismo. La degradación térmica del material produce una descomposición del neumático donde los elementos orgánicos volatilizables (principalmente cadenas de caucho) se descomponen en gases y líquidos, y los elementos inorgánicos (principalmente acero y negro de carbono no volátil) permanecen como residuo sólido.

Los gases pirolíticos están compuestos principalmente por metano, butenos y butanos junto con otros hidrocarburos ligeros; también contienen en baja proporción CO, CO₂, y H₂S. Los gases pirolíticos tienen un gran poder calorífico (68-84MJm⁻³)¹⁸ [55]. Los sólidos pirolíticos (de iguales dimensiones que el original) se desintegran fácilmente en polvo de carbono, cordones de acero y filamentos. Los productos obtenidos en la pirólisis son el residuo carbonoso, aceite y gas. Mediante la variación de la velocidad de calentamiento en el pirolizador se puede modificar la relación entre aceite condensable y gas no condensable (a mayor velocidad mayor producción de gas). Actualmente el aceite condensable es lo más problemático en un proceso de pirólisis, en cuanto a su aplicación. El gas de pirólisis se emplea como combustible para el propio reactor de pirólisis o para algún otro proceso como sustituto de combustible fósil.

La Figura 3 muestra las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura y para diferentes tipos de NFUs tratados. Los ensayos se realizaron en una atmósfera dinámica de N₂ (30 ml/min) y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se utilizaron cantidades de muestra comprendidas entre 6 y 9 mg de diferentes tipos de neumáticos, utilizando un analizador térmico diferencial (TGA/DTA) Setaram System Evolution.

Se observan tres zonas diferenciadas de pérdidas de peso asociadas a las siguientes reacciones químicas:

- a) Entre 25°C y 375°C, se produce la eliminación de los aceites ligeros contenidos en el neumático, con una pérdida de masa de un 14% respecto del peso inicial.
- b) Entre 375°C y 500°C, se produce la depolimerización del neumático, con una pérdida de masa de un 52%.
- c) Entre 500°C y 800°C, la pérdida de masa es muy pequeña, excepto en uno de los ensayos realizados en el cual, se registró una pérdida de masa de un 16%.

¹⁸ LARESGOITI, M.F.; CABALLERO, B.M.; DE MARCO, Isabel; TORRES, A.; CABRERO, M.A.; CHOMÓN, M.J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) p. 917-934.

El resultado final de este proceso de pirólisis, realizado en el analizador térmico diferencial, es un sólido de color negro, negro de humo o negro de carbono, que contiene además ZnO, S, y acero. Por tanto se observa que para obtener negro de humo a partir de NFUs mediante pirólisis se deben de alcanzar temperaturas de unos 500°C, aunque esta temperatura puede variar en función del tipo de neumático. Un calentamiento a temperaturas superiores, puede, en algún caso, favorecer una mayor eliminación de compuestos volátiles y obtener negros de humo con un mayor contenido en C fijo.

El análisis por difracción de RX de los residuos sólidos obtenidos después de la pirólisis realizada a diferentes temperaturas (Figura 4), indica que a 500°C las fases cristalinas presentes en él corresponden fundamentalmente a ZnO y S. Al aumentar la temperatura, se observa una progresiva disminución de los picos de difracción correspondientes al ZnO y del S y la aparición de picos correspondientes a α -ZnS. A 750°C la intensidad de las señales del sulfuro de azufre son mucho más intensas que las correspondientes al óxido de cinc. Por lo tanto, a temperaturas de pirólisis superiores a 500°C se produce la reacción de transformación:

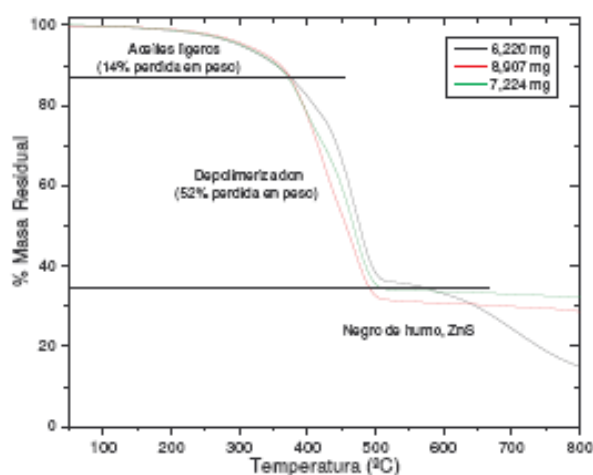
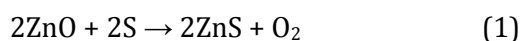


Figura 3.- Curvas TGA obtenidas en la pirólisis de una muestra de NFU en un analizador térmico diferencial.

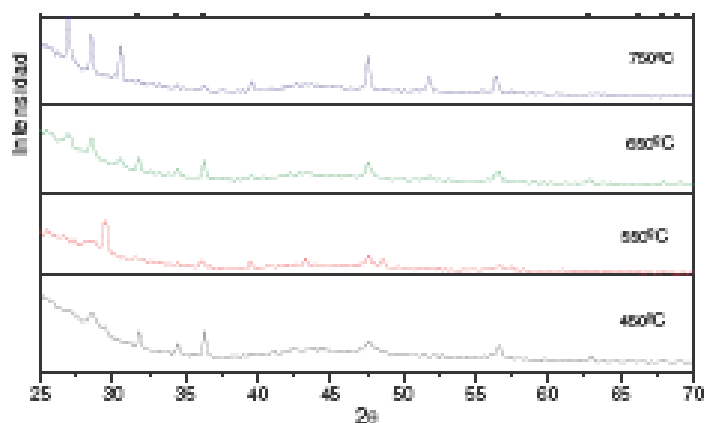


Figura 4.- Diagramas de Difracción de RX de los residuos sólidos obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis

Estos resultados, indican que el negro de humo pirolítico contiene determinados compuestos presentes en el neumático original, fundamentalmente ZnO, S y volátiles. En función de la temperatura de pirólisis, estos compuestos pueden reaccionar entre sí y transformarse en otras fases diferentes que afectarán a las características físico-químicas del negro de humo resultante. **En consecuencia, el negro de humo pirolítico es física y químicamente diferente del original empleado en la fabricación del neumático y por lo tanto, deberá de ser sometido a operaciones físico-químicas de purificación para adaptar la composición química y las características granulométricas a las exigencias del sector de fabricación del neumático.**

Actualmente en el proceso de pirólisis de neumáticos, para que la operación resulte rentable es necesario valorar tanto la corriente gaseosa como la corriente de aceites condensables, aunque el mayor margen de valorización esté en el negro de carbono pirolítico.

Los productos obtenidos mediante pirólisis y sus características dependen de la fuente de alimentación, las condiciones experimentales y de las características específicas del sistema empleado (tamaño y tipo de reactor, eficiencia de la transferencia de calor, tiempo de permanencia...). Se ha observado^{19,20} una relación inversamente proporcional entre el tamaño de las partículas de neumático y la conversión pirolítica, así como que la temperatura de degradación máxima del mismo tipo de caucho bajo idénticas condiciones depende de la composición del neumático empleado, o que las constantes cinéticas dependen de la velocidad de calentamiento o de la conversión.

Los resultados obtenidos a pequeña escala, son coherentes con datos de procesos de pirólisis realizados a escala industrial y disponibles en la literatura. La Tabla 9 muestra un resumen de los resultados más significativos de la composición química de negro de humo pirolítico obtenido a nivel de laboratorio o dispositivos piloto (después de eliminar la fracción acero).

En relación a composición del negro de humo, es de destacar que los contenidos en cenizas son en todos los casos superiores al 7%, con contenidos de C comprendidos entre 82 y 86%, variando la proporción de volátiles en función del tipo de neumático tratado. Estos resultados, se corresponden con los valores analíticos de algunos tipos de negro de humo pirolítico obtenido en varias instalaciones españolas de tratamiento de NFUs.

En la Tabla 10 se recogen las composiciones químicas y poderes caloríficos de negro de humo pirolítico procedente de las plantas españolas de RMD y UNILEÓN (En la actualidad, ambas instalaciones están en fuera de uso industrial). Se observa que los contenidos en cenizas están alrededor del 14%, con 3% de S y un 3.6% de materiales volátiles. Los contenidos en C se encuentran entre 81 y 82%.

El análisis químico de las cenizas, cuyo contenido aparece en la tabla anterior, se recoge en la Tabla 11, en la que se observa que los componentes fundamentales son el Zn, el S y en menor proporción, el Fe.

¹⁹ AGUADO, Roberto; OLAZAR, Martín; VÉLEZ, David; ARABIOURRUTIA, Miriam; BILBAO, Javier. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73 (2005) p. 290-298.

²⁰ MURILLO, R.; AYLÓN, E.; NAVARRO, N.V.; CALLÉN, M.S.; ARANDA, A.; MASTRAL, A.M. *Fuel Processing Technology* 87 (2006) p. 143-147.

Tabla 9.- Composiciones de negro de humo pirolítico a diferentes temperaturas

Temperatura de pirólisis (°C)	500 ²¹	500 ²²	700 (cita 19)	700 (cita 20)	800 (cita 19)
Sólidos (%)	60.5	44.8	52.0	43.7	44.0
Líquidos (%)	30.3	38.0	27.9	38.5	17.7
Gas (%) peso	6.8	17.2	18.2	17.8	26.2
Pérdidas (%)	2.4	-	1.9	-	2.1
Composición del Sólido (NEGRO DE HUMO PIROLÍTICO) (% peso)					
Volátiles	36.2	-	20.1	-	3.6
Carbono	84.1	83.5	85.7	82.5	86.1
H	3.6	0.6	2.1	0.5	1.0
S	0.9	2.4	0.6	2.3	0.9
O + N	3.3	1.4	2.6	1.5	2.0
Cenizas	7.0	12.1	8.1	13.2	9.2

Agrupando los datos anteriores, se puede obtener una composición porcentual media de los negros de humo pirolíticos (Tabla 12). Estos datos señalan que el negro de carbono procedente de los procesos pirolíticos solo podría ser destinado a la fabricación de elementos que no requieran elevadas características técnicas.

Tabla 10.- Composición química de negro de humo pirolítico procedente de diversas instalaciones españolas de tratamiento de NFU.

ANÁLISIS ELEMENTAL	NEGRO DE HUMO PIROLÍTICO INDUSTRIAL			
	RMD	Unileon1	Unileon2	Media
Procedencia →				
Materias volátiles	4.13	2.93	3.59	3.55
Cenizas (815°C)	13.42	14.42	13.78	13.87
Carbono fijo (calculado)	82.45	-	-	-
Carbono	82.22	81.22	82.08	81.84
Hidrogeno	0.63	0.6	0.52	0.58
Nitrógeno	0.29	0.26	0.26	0.27
Azufre	3.38	3.25	3.02	3.22
Cloro	0.1	0.15	0.2	0.15
Fluor (ppm)	75	-	-	75.00
Fósforo	-	-	-	-
Oxígeno (% calculado)	0	0.05	0.04	0.03
Poder calorífico superior, PCSv (kJ/kg.)	28800	28670	28860	28777
Poder calorífico inferior, PCIv (kJ/kg.)	28666	28580	28720	28655
Poder calorífico inferior, PCIp (kJ/kg.)	28662	28580	28720	28654

²¹ V.I. Drozdoviki. *Reprocessing of tyres and rubber wastes*. Ed. Ellis Hovwood Limited. 1991.

²² I. de Marco. *Fuel Processing Technology*, 51 (2001), 9-22.

Tabla 11.- Composición química de las cenizas existentes en el negro de humo pirolítico (RMD)

Componente	% peso
SiO ₂	18.9
Al ₂ O ₃	1.5
CaO	7.9
MgO	1.9
Na ₂ O	0.4
K ₂ O	0.9
MnO	0.07
TiO ₂	1.5
SO ₃	12.3
P ₂ O ₅	1
Cu	0.2
Zn	39
Fe	8.5
Cl	0.3
Total	94.37

Tabla 12.- Componentes del negro de humo pirolítico (Composición media, % en peso)

Componente	% Peso Medio
Negro de Humo	75
Óxidos de Zinc, Hierro y Aluminio	15
Polímeros, caucho residual y S	9
SiO ₂ y otras fases minerales	1

Se observa que en los negros de humo pirolíticos, la cuarta parte son impurezas lo cual limita sus aplicaciones y el valor añadido del producto. Por otra parte, estos datos ponen de manifiesto que sería posible mejorar las características físico-químicas de los negros de humo pirolíticos para obtener materiales de mejor calidad y dar valor añadido y mejorar la rentabilidad de los tratamientos pirolíticos.

En España, los procesos de pirolisis de NFUs no están demasiado implantados debido por una parte a factores de contaminación ambiental y por otra, a los costes elevados de las instalaciones, por ello, a diferencia de lo que sucede en otros países, la producción actual de negro de humo pirolítico es muy pequeña. Hasta hace algunos años, había varias instalaciones de este tipo pero en la actualidad tan solo la empresa PIROREC realiza este tratamiento. La producción nacional se estima en unas 1000 t/año.

7.- Gasificación

Una alternativa a la pirolisis, quizás menos agresiva desde un punto de vista medioambiental, sea el aprovechamiento energético de los NFUs mediante gasificación.

La gasificación es un proceso termoquímico de descomposición de la materia orgánica en un ambiente caracterizado por un déficit de aire respecto al estequiométrico necesario para realizar la combustión completa de la misma. Es un proceso a 600°C donde el combustible sólido reacciona con un agente gasificante (aire, oxígeno o vapor de agua). En

el tratamiento de NFU vía gasificación se obtienen 2 fases; una sólida (mezcla de negro de carbono (25% en peso del total de NFU) y acero (12% en peso del total de NFU)) en aprox. un 37 % en peso del total de los productos del proceso, y una fase gaseosa en un 63%. Los dos componentes de la fase sólida se separan fácilmente con un tromel rotatorio de tamizado.

El gas generado sale de los gasógenos a una temperatura superior a 350°C y contiene 2 fases separables:

- Fase gaseosa no condensable: formada por una amplia gama de gases de gasificación (CO, H₂, CO₂, N₂, hidrocarburos tipo C1, C2, C3, C4,...). Representa, en media, un 38% en peso del total de NFU tratados en el proceso. Empleados como valorización energética en motores de gas adaptados al respecto.
- Fase gaseosa condensable: constituida por todo el espectro de alquitranes, aceites medianos y ligeros, BTX, etc. Constituye un 25% del peso total de los NFU tratados. Los aceites condensados se pueden valorizar energéticamente como sustitutivo de un fuel- oil ligero o emplear en aplicaciones industriales específicas.

Existe un proceso de gasificación desarrollado por la empresa Renewable Energy International Technology (REI Technology)²³ de gasificación de neumáticos y plásticos en reactores herméticamente cerrados, en los que se produce la vaporización de determinados compuestos sin ser quemados. Este proceso, intentó emplazarse en España, hace algunos años, a través de un acuerdo con FENACOR (Federación Nacional de Comerciantes y Reparadores de Neumáticos), pero no se tiene constancia de su implantación industrial en el momento presente.

8.- Nuevos desarrollos en procesos de pirólisis

En la conferencia anual realizada por la ETRA en 2005 hubo un foro específico de pirólisis en el que se establecía como constante en todos los proyectos la obtención de productos valiosos de carbono pirolítico, ya que es el producto con mayor potencial de valorización.

Las vías de valorización del carbono pirolítico son como combustible de sustitución (mezcla con carbón), como negro de carbono para carga en materiales poliméricos, o como materia prima en la fabricación de carbón activo.

En este sentido, se han desarrollado proyectos basados sobre todo en la obtención de hidrocarburos líquidos. En estos procesos, el negro de humo constituye un subproducto valorizable.

Dentro del VI Programa Marco, el proyecto **Pyrol-X-Tyre** de la empresa noruega Norsk Dekkeretur AS desarrolla el diseño de un proceso de pirólisis rápida controlado por microondas para reciclar el negro de carbono y recuperar energía. En este proyecto participan 3 centros de investigación, entre otros el Instituto Nacional de Tecnología de Noruega, y entre los objetivos se cuentan el diseño de un prototipo con alimentación controlada, el desarrollo de una unidad de separación eficaz del sólido de hidrocarburo y la puesta en marcha de una tecnología nueva de sensor que ajuste los parámetros según la calidad del caucho de la alimentación.

²³ <http://www.renewableenergyinternational.com/technology>

Un grupo de la **Escuela Superior de Ingenieros de Bilbao**²⁴ se ha centrado en la caracterización del líquido pirolítico obtenido a temperaturas de 300-700°C en atmósfera de nitrógeno, en un autoclave, durante 30 min., obteniéndose que la temperatura no afectaba a la composición de los aceites. Bajo las mismas condiciones y a 500°C se obtienen gases pirolíticos muy ricos en hidrocarburos con baja proporción de SH₂ (1.8% en volumen) y elevado poder calorífico (83.9MJm⁻³)²⁵

El **Instituto de Carboquímica**²⁶ (CSIC), estudió la influencia de las principales variables de proceso (temperatura, tiempo y presión) en la hidroconversión del neumático (0.9 mm) mediante un reactor TB (tubing bomb reactor)²⁷. Encontraron que a elevada temperatura no mejoraba la conversión total del caucho pero decrecía la producción de aceite (a 375°C se producía 47% de aceites y a 425°C un 42%, con tiempo de reacción de 30 min). La misma tendencia se observó con el tiempo de reacción (a temperatura 400°C, se pasó de 54% a los 5 min a 45% a los 60 min), pero no se observaron diferencias en la conversión y producción cuando se introdujo nitrógeno.

Existen dos tipos principales de aceites residuales, H09 y H18, que se derivan de la pirólisis del caucho. El aceite H09 es el que contiene un mayor porcentaje de coque (10%), mientras que el aceite H18 contiene un 1,8%. El coque pirolítico se puede separar totalmente del aceite pirolítico, el cual puede emplearse como asfalto modificado. Complementariamente, un equipo de investigación de la **Universidad Laval en Québec**, ha estudiado el efecto del aceite H18 sobre las propiedades del asfalto modificado con polietileno reciclado (RPE H18 (en 5-10%)), demostrando que se mejoraban las prestaciones del asfalto a moderadas y altas temperaturas²⁸ (-15-90 °C).

Finalmente, dentro del Programa “Growth” de la UE, el proyecto “Thermal Treatment of scrap tyres to produce re-usable carbon black (SCRAPTREAT)²⁹ realizado en el período 2001-2004 por un consorcio coordinado por la empresa Cumbria Energy LTD y en el que participó el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, desarrolló un proceso pirolítico con alimentación continua para el tratamiento térmico de los NFUs para obtener un negro de carbono y un aceite pesado reciclado, ambos reutilizables en la industria del caucho

La empresa **Energrouph Technological S.L.** y el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco, desarrolló un proceso consistente en el reciclado químico de los NFUs mediante pirólisis continua en horno de lecho de surtidor. Este lecho, contiene una carga de arena. El caucho se transforma en combustibles gaseosos y líquidos mediante pirólisis a una temperatura comprendida entre 400-500 °C a 1-1,5 bar de presión, en ausencia total de oxígeno. Los gases calientes que salen del reactor, se tratan en un ciclón

²⁴ LARESGOITI, M.F.; CABALLERO, B.M.; DE MARCO, Isabel; TORRES, A.; CABRERO, M.A.; CHOMÓN, M.J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) p. 917-934.

DE MARCO, Isabel; CABALLERO, Blanca; TORRES, Amelia; LARESGOITI, M.Felisa; CHOMÓN, M. Jesús; CABRERO, M. Ángel. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2002) p. 817-824.

²⁵ LARESGOITI, M.F.; CABALLERO, B.M.; DE MARCO, Isabel; TORRES, A.; CABRERO, M.A.; CHOMÓN, M.J. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) p. 917-934.

²⁶ MASTRAL, A.M.; MURILLO, R.; CALLEN, M.S.; GARCÍA, T. *Resources Conservation and Recycling* 29 (2000) p. 263-272.

²⁷ MASTRAL, A.M.; MURILLO, R.; CALLEN, M.S.; GARCÍA, T. *Resources Conservation and Recycling* 29 (2000) p. 263-272.

²⁸ YOUSEFI, A.A.; AIT-KADI, A.; ROY, C. *Fuel* 79 (2000) p. 975-986.

²⁹ F5 Programme “GROWTH”. Thermal treatment of scrap tyres to produce re-usable carbon black (SCRAPTRAT). G3ST-CT-2001-50101

para separar la arena y se reinyecta de nuevo en el horno. El negro de humo, se filtra en filtros cerámicos y separadores electrostáticos. Los gases resultantes del proceso de limpieza consisten en un amplio rango de hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos. Los hidrocarburos de la serie $C_1 - C_4$ forman parte del gas de síntesis. Los de la serie $C_5 - C_9$ son gasolinas y los de la serie $C_{10} - C_{15+}$ son gasóleos. Estos hidrocarburos se separan como consecuencia de sus diferentes temperaturas de volatilización. El gas de pirólisis se separa de las fracciones de gasolina y gasóleo para destinarlo a uso interno dentro del proceso (recirculación y después de compresión, como combustible para el calentamiento de los gases de recirculación y limpieza de los filtros cerámicos). Las fracciones de gasolina y gasóleo se separan en una columna de destilación y se almacenan en tanques. El gasóleo, después de estabilización y aditivado, se utiliza como combustible en motores o turbinas de cogeneración. Los gases de combustión producidos en la cogeneración se pueden tratar para recuperar dióxido de carbono o ser utilizados para generar vapor de agua en una caldera de recuperación.

Un esquema de este proceso se recoge en la Figura 5. Este tipo de procesos, permite obtener un negro de humo de mucha mayor calidad que los procedentes de los procesos pirolíticos convencionales. En la Tabla 13, se recoge una composición química declarada por los inventores, en la cual, no aparecen los contenidos en cenizas y en ZnO.

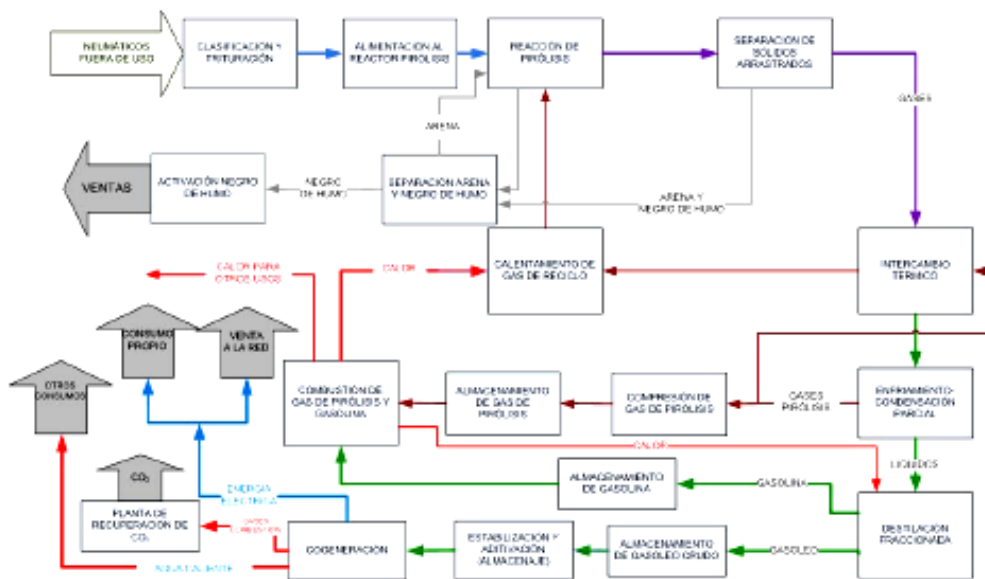


Figura 5.- Esquema del proceso Energroup Technological S.L.

Tabla 13.- Propiedades del negro de humo obtenido en el proceso Energroup Tecnological

Propiedades	Antes del Tratamiento	Después del Tratamiento
S _{BET} (m ² /g)	65	349.29
C (% masa)	86.62	88.36
H (% masa)	1.39	0.74
N (% masa)	0.75	0.58
S (% masa)	2.24	0.8
Relación C/H	62.3	119.4

Recientemente, otro procedimiento, desarrollado a escala industrial lo lleva a cabo la empresa **PIROREC** que dispone desde finales del 2008 de una planta en Guadalsequis (Valencia) para el tratamiento de 3.500 t/año de NFUs. El proceso de basa en la termólisis del neumático en presencia de un catalizador. El resultado del proceso es un gas de síntesis (7% en peso), hridrocarburos líquidos (40% en peso), negro de humo (51% en peso) y vapor de agua. En el caso del tratamiento de NFUs carentes de acero, fibras textiles y otros componentes metálicos, se obtienen 35-40 kg de gasóleo y 30-35 kg de negro de humo por cada 100 kg de materia prima. La actual planta de PIROREC alcanzará a finales de 2009 una capacidad de tratamiento de 16.000 t, con lo que la producción de negro de humo pirolítico sería de unas 8.200 t a finales del presente año.

En la Tabla 14 se presenta un resumen de las distintas tecnologías e, con las principales ventajas y desventajas de cada una.

Tabla 14.- Tecnologías disponibles para el tratamiento de los NFUs. Ventajas e Inconvenientes.

Tecnología	Características	Ventajas	Desventajas
Recauchutado	<ul style="list-style-type: none"> Sustitución de las gomas viejas de los neumáticos y reconstrucción de la estructura original. 	<ul style="list-style-type: none"> Se necesita menos cantidad de crudo que en neumático nuevo. Reducción coste fabricación 30-50%. 	<ul style="list-style-type: none"> Número limitado de recauchutados. Características ligeramente disminuidas.
Tratamientos mecánicos	<ul style="list-style-type: none"> Trituración previa de los NFU para reducir el tamaño. 	<ul style="list-style-type: none"> Permite la reducción del volumen, importante en vertederos. Facilita la molienda u otras técnicas. 	<ul style="list-style-type: none"> No existen muchos estudios para mejora de la técnica.
Tecnologías de reducción de tamaño	<ul style="list-style-type: none"> Molienda a temperatura ambiente (mecánica). Molienda criogénica (enfriamiento del caucho mediante N₂). Molienda húmeda (por chorro de agua). 	<ul style="list-style-type: none"> Consigue reducir a tamaños que van desde 500 mm a inferiores de 500 µm. Molienda criogénica permite partículas de menor tamaño, superficie más suave y menor oxidación superficial. Muy empleada. 	<ul style="list-style-type: none"> Lixiviado de ZnO. Molienda a T.A.; Coste elevado por la necesidad de un mantenimiento continuo de la maquinaria Mayor sensibilidad a los agentes atmosféricos. Molienda criogénica: Coste adicional por precio del N₂ y fase adicional de secado.
Tecnologías de regeneración	<ul style="list-style-type: none"> Desvulcanización; rotura selectiva del enlace químico entrecruzado del azufre en el caucho vulcanizado. Recuperación; recuperar caucho vulcanizado mediante desvulc. o despolimerización. 	<ul style="list-style-type: none"> Consigue una descomposición de los componentes del neumático. Permite reutilizar los componentes de caucho de los NFU para la fabricación de distintos elementos. 	<ul style="list-style-type: none"> Caucho obtenido con propiedades físicas inferiores al original. Importante una óptima elección de la materia prima y condiciones de proceso.
Pirólisis	<ul style="list-style-type: none"> Calentamiento del granulado de NFU a temperatura 400-800°C en ausencia de oxígeno o con una cantidad limitada del mismo. 	<ul style="list-style-type: none"> Descomposición de los componentes del neumático. Gases pirolíticos tienen elevado poder calorífico. Negro de carbono se puede reutilizar para fabricación de nuevos elementos. Negro pirolítico para coloración y absorbente luz UV. 	<ul style="list-style-type: none"> Problemática con la aplicación de los aceites condensables obtenidos. Características de los productos depende de las condiciones del proceso. Importante un ajuste de los parámetros. Carbono pirolítico tiene propiedades similares o inferiores a la serie 700.

9.- Purificación del negro de humo pirolítico: Alternativas de valor añadido al negro de humo.

Una iniciativa en desarrollo, consiste en estudiar las posibilidades de obtención de negro de humo de alta calidad a partir de los NFUs o bien de los residuos sólidos de los procesos de pirólisis convencional.

Dentro del primer grupo, destacan los proyectos:

- El proceso **Pyrol-X-Tyre**, ya mencionado, de la empresa noruega Norsk Dekkeretur AS desarrolla el diseño de un proceso de pirólisis rápida controlado por microondas para reciclar el negro de carbono y recuperar energía.
- **Proyecto “Competitive and Sustainable Growth”(UE)**

El trabajo realizado por A. Marcos et al.³⁰ Recoge los resultados de un en el que han participado como socios españoles; Química Plus S.L., Rubalca S.A., Fiel-Kangu S.A. y Transcolor S.A. En este proyecto se demuestra que se puede conseguir un negro de carbono pirolítico con calidades similares a uno comercial de la serie 700 e inferiores, por lo que puede ser empleado para varias aplicaciones comerciales. Las características del negro de carbono reciclado son diferentes a las del negro de carbono convencional, pero con la optimización se llegan a aproximar. El uso del negro pirolítico para coloración y para absorbente de luz UV podría ofrecerse fácilmente tanto para productos plásticos como para productos de caucho.

Una segunda iniciativa, aplicable tanto a NFUs como a residuos sólidos de los procesos de pirólisis convencional, es el proceso TK-IOS.

- **Proceso TK-IOS³¹**

Si bien los procesos de termólisis permiten mejorar la composición y características físicas del negro de humo respecto de los obtenidos por procesos pirolíticos convencionales, es posible obtener un negro de humo de alta calidad mediante el tratamiento que se propone en este proyecto, denominado Proceso TK-IOS, para obtener un negro de humo purificado calidad tipo N-660. El proceso, permite además obtener aditivos para usos industriales (materiales asfálticos) y recuperar los contenidos de Zn y Fe existentes en el producto de partida. En la actualidad, este proceso ha sido desarrollo a escala de laboratorio y son necesarios estudios complementarios para establecer su viabilidad económica.

El proceso puede realizarse a partir de neumáticos fuera de uso, previo proceso de pirólisis o bien, ser aplicado a negros de humo pirolíticos.

El tratamiento consiste en tres etapas fundamentales:

- a) Adecuación mecánica del producto inicial.
- b) Tratamiento con disolventes.
- c) Tratamiento con ácidos.

³⁰ MARCOS, Ángel; RODRÍGUEZ, A.; FERNÁNDEZ, A. *Revista de Plásticos Modernos* 90 (591) (2005) p. 230-234.

³¹ MANSO, J. The present solution to tyres out of use problem. The 15th annual ETRA Conference Towards a recycling society : The Challenge. 2-5 April 2008. Bruselas (Bélgica)

- d) Activación.
- e) Secado.

El negro de humo obtenido por este proceso, partiendo de negro de humo pirolítico con un 15% de cenizas, alcanza un contenido en cenizas igual o inferior al 0.6% en peso y de S inferiores al 1.5% en peso. En la Tabla 15 se recogen algunas de propiedades físicas.

Tabla 15.- Propiedades físicas del negro de humo purificado TK-10S

Propiedades	Valores
Nº de Yodo (ASTM D1510)	36 g/kg
Absorción DBP (ASTMD 2414)	90 ml/100 g
Absorción DBP, 24 m4 (ASTMD 3493)	74 ml/100 g
Pérdida al calor a 125°C (ASTMD 1509)	
- Cisterna	0.5%
- Big-bag	1.0%
Finos % max. a 5' (ASTMD 1508)	7%
Densidad aparente (ASTMD 1513)	420 g/l

Se han realizado estudios previos de fabricación de caucho con el negro de humo IK-10S, sobre mezclas elaboradas en laboratorio con fórmula patrón y con una vulcanización de 6 min. a 180 °C (Curva MDR-2000 a 180°C. 3 Min), obteniéndose que dicho producto tiene una clasificación, según la Norma ASTM-1765, de N-660 (General Purpose Furnace).

10.- Mercado de Negro de carbono o negro de humo en el mundo: Previsiones para el año 2010

Los negros de humo o negros de carbono se clasifican³² en cinco grupos según su proceso de obtención y calidad:

- Negros de Horno, procedentes de la combustión incompleta de hidrocarburos aromáticos, con una pureza de alrededor del 90%, tamaño de partículas comprendido entre 12 y 75 nm y superficies específicas que pueden alcanzar valores de 1500 m²/g.
- Negros de Canal, procedentes de la combustión incompleta de gas natural, con tamaños de partícula de alrededor de 10 nm y superficie específica de unos 150 m²/g.
- Negros Térmicos, procedentes de la pirolisis del gas natural, con partículas de hasta 500 nm y superficies específicas de unos 25 m²/g.
- Negros de Acetileno, procedentes de la pirolisis del acetileno, con tamaños de partícula entre 3 y 130 nm y superficies específicas de unos 65 m²/g.
- Negros de Humo procedentes de la combustión incompleta de combustibles aromáticos (lampblack), con tamaños de partícula comprendidos entre 100 y 200 nm.

³² Boletín del Grupo Español del Carbón. Nº 9. 2008

Los tres primeros, se utilizan en la fabricación de neumáticos (aprox. El 90% de la producción), base para tintas tipográficas, pinturas, lacas, rellenos de grafito sintético, soporte de catalizadores, etc.

El cuarto grupo se emplea en la fabricación de pilas secas y relleno de gomas y plásticos y el quinto de ellos, como pigmento negro para tintas (tinta china) y pinturas.

En España no existe en la actualidad ninguna instalación productora de negro de humo.

La demanda mundial de negro de carbono, según las previsiones recogidas en una investigación de mercado realizada por Freedonia Group³³, crecerá a un ritmo anual del 4,2% hasta alcanzar 11 millones de toneladas en 2011 (Tabla 16), como consecuencia del desarrollo sostenido del mercado del caucho.

Gran parte del negro de carbono se emplea como refuerzo en los artículos de caucho vulcanizado, de los que dos tercios se usan en los neumáticos.

En el sector, la demanda tendrá un aumento anual de 4,2% hasta el año 2011, cuando podría superar los 7 millones de toneladas, mientras que el resto del mercado ligado al caucho debería mantener unos aumentos del 4% anual, en el mismo periodo.

Con un incremento anual del 4,8% la demanda de negros especiales superará el millón de toneladas en dicho año. Esta tipología representa el 9% del total del mercado de negro de carbono, con precios más elevados que el negro de horno (pirolítico) por lo que continuará siendo el centro de atención de las actividades de investigación y desarrollo.

Los negros de humo especiales, pueden ofrecer márgenes de beneficio al amparo de los ciclos de mercado estrechamente conectados del caucho, de los neumáticos y de los vehículos a motor.

En 2011, la región Asia- Pacífico, excluido Japón, debería registrar los mayores aumentos de la demanda de negro de carbono, sobre todo en los grandes mercados como el chino e indio, ambos empujados por el rápido crecimiento económico del que gozan estas naciones y gracias a la constante expansión de la industria automovilística y de los neumáticos. En el periodo 2001-2006 China e India registraron los incrementos más llamativos a nivel mundial en la capacidad productiva de negro de carbono, y las previsiones indican que la tendencia se confirmará hasta 2011.

Por el contrario, la demanda de negro de carbono en los países económicamente desarrollados continuará estando bajo la media hasta 2011, con una particular reducción en los mercados japonés y estadounidense, así como en Europa Occidental, aunque con algunas señales de reactivación. En estas áreas, la tasa de aprovechamiento de la capacidad productiva debería estabilizarse al 95% o más.

³³ World Rubber & Tire to 2011. Freedonia Group. European Rubber Journal. 2282. 2008. (www.freedoniagroup.com).

Tabla 16.- Evolución del mercado de negro de humo y previsiones de consumo para el año 2010.

Demanda Mundial de Negro de Humo (Miles de toneladas)	2001	2006	2011
Norteamérica	1.747	1.775	1.915
Europa Occidental	1.445	1.432	1.590
Asia-Pacífico	2.884	4.245	5.630
Otras Áreas	1.169	1.483	1.865
TOTAL MUNDIAL	7.245	8.935	11.000

Los precios del negro de carbono de alta calidad en el mercado son muy variables ya que dependen del precio de petróleo. En España, el negro de carbono para la fabricación de neumáticos puede variar entre 0.85 y 1.10 €/kg para grandes consumidores (p.e. Firestone o Muchelin) y los 1.20 €/kg para empresas de transformación más pequeñas.

11.- Posibilidades de uso de NFUs en la industria siderúrgica

a) Utilización del negro de humo pirolítico

Un campo aún por desarrollar lo constituye la utilización del negro de humo pirolítico en la industria siderúrgica, en especial, en las acerías eléctricas de arco. No se han encontrado antecedentes del uso del negro de humo como material reductor pero la Patente Española PCTES2008070184 del CSIC, ha desarrollado un procedimiento para la eliminación, en horno de inducción modificado, de residuos siderúrgicos con recuperación de sus metales³⁴.

La invención se basa en un horno eléctrico de inducción modificado que permite eliminar polvos de filtro (PF) con Cinc de la fabricación de acero, (aleado o no), con recuperación de sus metales, mediante procedimiento reducción carbotérmica de sus óxidos metálicos, (previamente calcinados entre 950 y 1100 ° C), a la temperatura en que los materiales del horno de inducción están fundidos, utilizando indistintamente como reductor de aquéllos, carbón mineral, o la fracción sólida de la pirólisis de NFU. El horno eléctrico de inducción, incorpora un generador de arco eléctrico, para fundir fácilmente metales y grandes volúmenes de escoria.

El procedimiento consume del orden de 200 kg de carbón por tonelada de PF, o su equivalente en NFU, de 500 a 600 kgs. La fracción sólida de la pirólisis de los NFU, aporta a la eliminación como ventajas adicionales, además de un carbono en cantidad similar al de un carbón, acero y cinc, metales que se recuperan en el procedimiento, y sin ingresar

³⁴ Patente Española PCTES20080701184. M. Fernández López. Horno de Inducción y procedimiento para la eliminación de residuos siderúrgicos con cinc con recuperación de metales.

agua ni álcalis lo que es muy característico del carbón mineral. La Patente, no ha sido aún desarrollada a escala industrial pero ofrece sin duda nuevas posibilidades de utilización del negro de humo pirolítico para aprovechar su contenido en carbono, el acero y el cinc.

b) Utilización del caucho granulado

Otra opción aún por desarrollar, lo constituye la inyección en el horno eléctrico de arco del granulado de caucho obtenido en las plantas de trituración y molienda de NFUs. Si bien no existen antecedentes sobre esta posibilidad, existen estudios que señalan las ventajas de la inyección de carbones en el horno alto³⁵ y de otros residuos, como el tinol³⁶. Estos antecedentes indican que sería posible aprovechar este tipo de materiales de alto poder calorífico y capacidad reductora como sustitución del coque, aportando además Fe y Zn que serían materiales revalorizables dentro del proceso de fabricación de acero en horno eléctrico de arco.

12.- Conclusiones

Una parte aún importante de los NFUs se gestionan en España a través de vertederos, si bien, la existencia de Planes Nacionales y de algunas Comunidades Autónomas, pueden hacer descender, en un futuro próximo estas cantidades.

La pirolisis o la gasificación de neumáticos fuera de uso son tecnologías que en España no han tenido éxito industrial, debido a factores de contaminación ambiental, costes de las instalaciones, costes energéticos, enfoques empresariales y falta de mercados para el negro de humo pirolítico. En la actualidad, un nuevo proceso pirolítico funciona en España con éxito. Y están en proyecto dos nuevas instalaciones. La producción en España de negro de humo pirolítico es pequeña, pero puede aumentar en los próximos años.

Existe la posibilidad técnica y con viabilidad económica, de aplicar un procedimiento sencillo de purificación del negro de humo pirolítico para obtener negro de humo de alta calidad, procedimiento que es necesario desarrollar a una mayor escala. Este procedimiento podría ser aplicado además al tratamiento de productos obtenidos en procesos de tratamiento pirolítico de plásticos, que pueden tener en un futuro cercano implantación industrial y un gran desarrollo.

Finalmente, existe la posibilidad de estudiar la utilización en la industria siderúrgica de negro de humo y de caucho granulado, campos que podrían mejorar la gestión actual de los NFUs, disminuir las emisiones de CO₂ en la industria siderúrgica y contribuir a una mejora energética en los procesos de fabricación del acero.

³⁵ CORES, A; BABICH, A; MUNIZ, M, et al. Iron ores, fluxes and tuyere injected coals used in the blast furnace. *IRONMAKING & STEELMAKING* 34(3) 2007, 231-240

³⁶ GUDENAU, HW; SENK, D; FUKADA, K, et al. Coke, char and organic waste behaviour in the blast furnace with high injection rate. *REVISTA DE METALURGIA* 39(5) 200, 367-377