



Universidad de Valladolid



PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

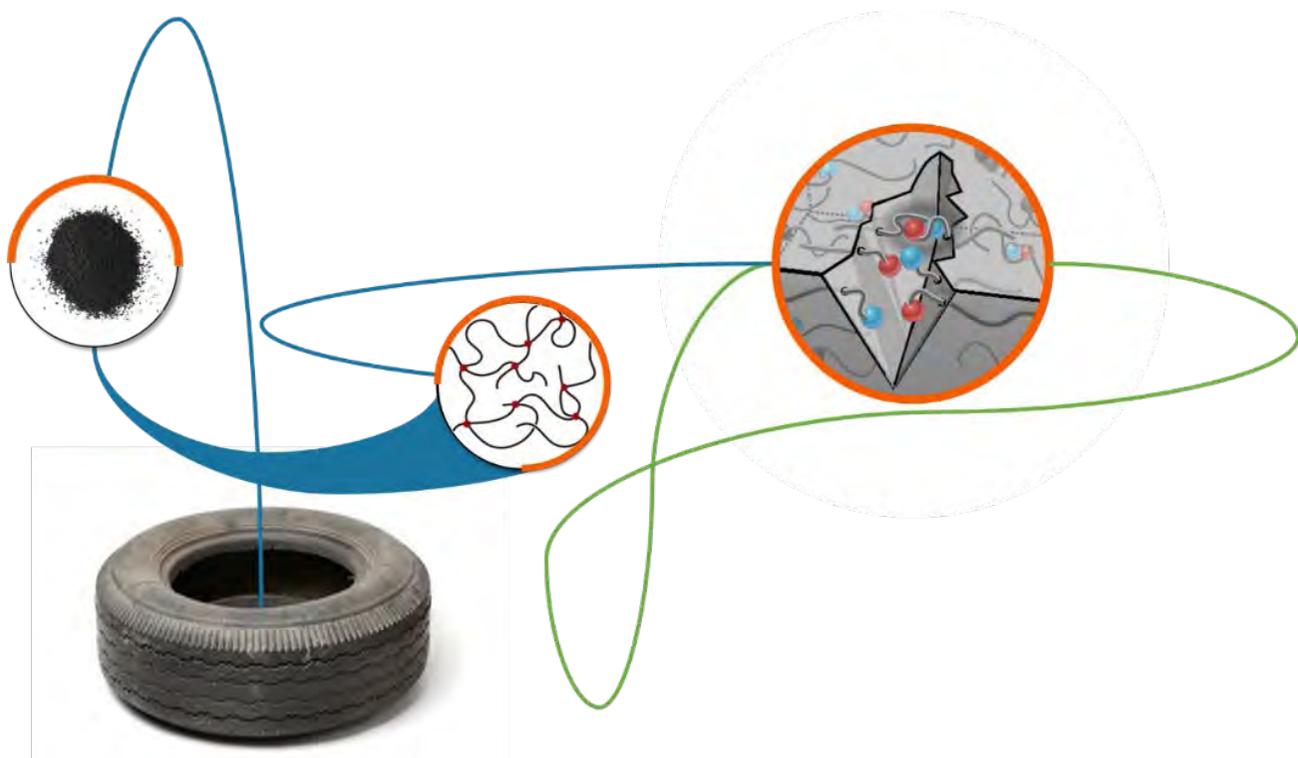
TESIS DOCTORAL

APROVECHAMIENTO DEL CAUCHO
PROVENIENTE DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO
EN ELASTÓMEROS AUTORREPARABLES

LUIS EDUARDO ALONSO PASTOR

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

2022





Universidad de Valladolid

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN
INGENIERÍA INDUSTRIAL**

TESIS DOCTORAL:

**APROVECHAMIENTO DEL CAUCHO
PROVENIENTE DE NEUMÁTICOS FUERA DE USO
EN ELASTÓMEROS AUTORREPARABLES**

Presentada por
Luis Eduardo Alonso Pastor
para optar al grado de Doctor por la Universidad de
Valladolid

Dirigida por:
Dr. José María Pastor Barajas
Dra. Karina Carla Núñez Carrero
Dra. Marianella Hernández Santana

A mi familia

*“El verdadero viaje de descubrimiento no consiste en
buscar nuevos paisajes, sino en mirar con nuevos ojos”*

Marcel Proust

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi mayor y más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, Dr. José María Pastor Barajas, Dra. Karina Núñez Carrero y Dra. Marianella Hernández Santana. A Chema por darme la oportunidad y por la ayuda prestada en todo momento. A Karina por su positivismo, dedicación y apoyo. A Marianella por su dedicación, conocimientos y enseñanzas. ¡Gracias por tanto!

A la Fundación Cidaut por abrirme sus puertas y permitirme ser partícipe de su labor.

A todos los compañeros del área MPP, por toda la ayuda y consejos y por los buenos ratos. En especial a Alicia, Jorge, Julia, Manuel, Mari, María y Merce, con los que he compartido muy buenos momentos y, que más que compañeros de trabajo, son amigos. Agradecer especialmente también a Manuel Ignacio González por sus aportaciones.

A los compañeros del ICTP, Amparo, Emil, Javier, Mónica, Ornella, Reyes, Saúl y Sergio, os deseo mucha suerte y espero que nos volvamos a encontrar.

A mis amigos por el apoyo.

Por último, el mayor agradecimiento a mis padres, María del Mar y Eduardo, y a mi hermana, Alba, por su apoyo incondicional, su comprensión, por todo el amor, por tantas y tantas cosas, ¡Lo que soy os lo debo a vosotros!

A todos, ¡Muchísimas gracias!



ÍNDICE

Abreviaturas y acrónimos	III
0. Prólogo.....	1
0.1. Motivación	2
0.2. Objetivos.....	6
0.3. Estructura	7
0.4. Bibliografía.....	9
1. Estado del arte	11
1.1. Aprovechamiento del neumático	12
1.1.1. <i>Composición del neumático</i>	13
1.1.2. <i>Valorización energética</i>	15
1.1.3. <i>Aprovechamiento del caucho de neumático</i>	16
1.2. Desvulcanización.....	26
1.2.1. <i>Concepto de desvulcanización</i>	26
1.2.2. <i>Tecnologías de desvulcanización</i>	27
1.2.3. <i>Uso del caucho de neumático desvulcanizado</i>	32
1.3. Bibliografía.....	39
2. Materiales y métodos	51
2.1. Materiales	52
2.2. Proceso de desvulcanización.....	54
2.3. Obtención de los compuestos de SBR	57
2.4. Técnicas experimentales.....	59
2.5. Bibliografía.....	67
3. Procesos de obtención de GTR y dGTR y su efecto sobre compuestos autorreparables de SBR	71
3.1. Introducción	73
3.2. Experimental	74
3.3. Incorporación de diferentes polvos de caucho de neumático (GTR) en compuestos de SBR.....	75
3.4. Incorporación de caucho de neumático desvulcanizado (dGTR) en compuestos de SBR	88
3.5. Resumen y principales conclusiones.....	102
3.6. Bibliografía.....	103

4. Estudio de las características estructurales del GTR y dGTR para su aprovechamiento como refuerzo	109
4.1. Introducción	111
4.2. DoE aplicado al GTR y dGTR.....	112
4.3. Validación del DoE	137
4.4. Conclusiones.....	153
4.5. Bibliografía.....	154
5. Análisis del ciclo de vida (ACV) comparativo de un producto de SBR autorreparable reforzado con caucho de NFU desvulcanizado.....	159
5.1. Introducción	161
5.2. Análisis del ciclo de vida (ACV).....	162
5.3. Conclusiones.....	174
5.4. Bibliografía	175
6. Conclusiones y perspectivas futuras	179
6.1. Conclusiones.....	180
6.2. Perspectivas futuras.....	182
Apéndice.....	183
Comunicaciones orales relacionadas con la tesis.....	185
Otras comunicaciones orales.....	186
Actividades de diseminación relacionadas con la tesis	186
Publicaciones de la tesis	187
Otras publicaciones.....	187
Artículos de diseminación relacionados con la tesis	187

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

A

ACV Análisis del ciclo de vida

B

BR Polibutadieno

C

CB Negro de carbono

Crio Tecnología de molienda criogénica

D

dGTR Caucho de neumático en forma de polvo desvulcanizado

DoE Diseño de experimentos

E

E-SBR Caucho estireno butadieno obtenido por polimerización en emulsión

G

GTR Caucho de neumático en forma de polvo

H

H-dWJ Caucho de neumático en polvo obtenido mediante la tecnología de molienda por chorro de agua y desvulcanizado por el proceso termo-mecánico a altas temperaturas

L

L-dWJ Caucho de neumático en polvo obtenido mediante la tecnología de Molienda por chorro de agua y desvulcanizado por el proceso termo-mecánico a bajas temperaturas

M

MW Proceso de desvulcanización por microondas

N

NFU Neumático fuera de uso

NR Caucho natural

P

PED Demanda de energía primaria

ppc Partes por cien partes de caucho

Q

Q Proceso de desvulcanización mecano-químico

S

S Azufre

s Fracción sol

SBR Caucho estireno-butadieno

SEM Microscopía electrónica de barrido

T

TESPT Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro

TGA Análisis termogravimétrico

TM Proceso de desvulcanización termo-mecánico

V

v Densidad de entrecruzamiento o de red

W

WJ Tecnología de molienda por chorro de agua

X

XPS Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Z

ZnO Óxido de Zinc

Prólogo

Motivación, objetivos y estructura

Contenido

0.1. Motivación.....	2
0.2. Objetivos.....	6
0.2.1. Objetivo general.....	6
0.2.2. Objetivos específicos.....	6
0.3. Estructura.....	7
0.4. Bibliografía.....	9

0.1 MOTIVACIÓN

Desde la Revolución Industrial, el modelo que ha sustentado nuestra forma de crecimiento y el sistema de bienestar de nuestras sociedades se ha basado en el empleo de los distintos recursos ambientales, que tras ser transformados dentro de la cadena de producción e incorporados a la cadena de consumo se convertían en residuos, cuyo destino era fundamentalmente los vertederos. A este modelo de extraer, producir y consumir se le conoce como economía lineal (1,2).

Este patrón de actividad subyace a numerosos problemas medioambientales a los que nos enfrentamos: estamos comprometiendo la capacidad de asimilación de los recursos (aire, agua y suelo), generando episodios de contaminación; los residuos se siguen acumulando sin darles un aprovechamiento; la explotación de recursos renovables por encima de la tasa de renovación conllevan deforestación, destrucción y fragmentación de hábitats de numerosas especies animales y vegetales y, como resultado, la pérdida de biodiversidad; el consumo intensivo de recursos no renovables provoca su agotamiento y conduce a la búsqueda de recursos alternativos que generan nuevos impactos ambientales asociados a su explotación (2–4). El aprovechamiento de recursos y la reducción de la contaminación es vital para proteger los ecosistemas, más aún en una sociedad actual que evoluciona hacia la producción de productos cada vez más complejos (5), véase la Figura 0.1.

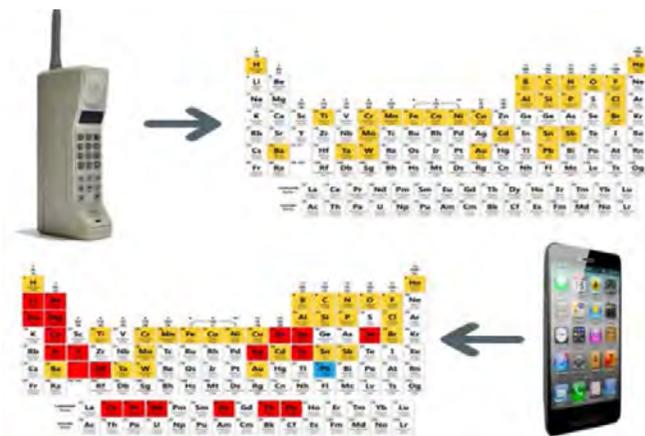


Figura 0.1 Aumento en la complejidad de componentes entre un primer teléfono móvil y un Smartphone (5).

De igual manera, no aprovechar los recursos que pueden recuperarse de los residuos generados supone una merma de dichos recursos y de la economía. Por ello, desde 2011, la Unión Europea ha elaborado lista de materias primas críticas, con el objetivo de garantizar y facilitar el suministro, impulsar la utilización eficiente de los recursos y promover el reciclaje, véase la Figura 0.2 (6). En 2020, de las 58 materias primas candidatas evaluadas, 20 fueron consideradas como materias primas críticas; Figura 0.2 puntos rojos. El caucho natural (NR) es considerado una materia prima crítica (5).

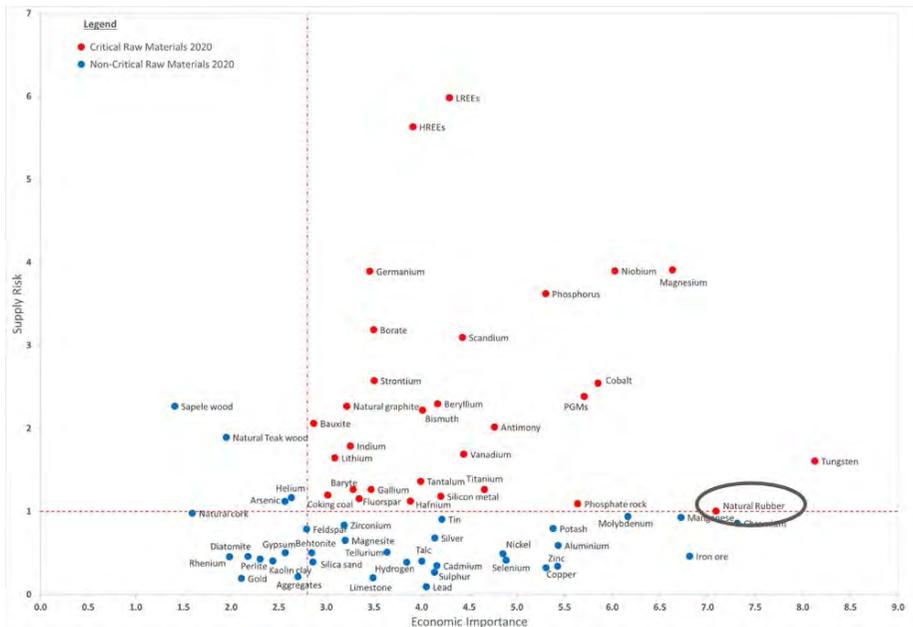


Figura 0.2 . Resultados de importancia económica y riesgo de suministro en la evaluación de 2020 de criticidad de cada materia prima (6). En la imagen se ha destacado el caucho natural (Natural Rubber).

El NR, que deriva del látex extraído del árbol Hevea, es una materia prima de suma importancia para la fabricación de neumáticos y un factor clave para la industria de la automoción, entre otras. La industria de neumáticos por sí sola absorbe alrededor del 76% de todo el NR producido a nivel mundial (7), lo que atribuye al neumático una especial importancia.

El neumático es un elemento imprescindible para la movilidad de las personas y en el transporte de mercancías. La evolución de la población mundial, la rápida urbanización y el aumento del poder adquisitivo de los consumidores

han contribuido a la creciente demanda de bicicletas, motocicletas, autobuses, camiones y vehículos de pasajeros y aviones. Además, el aumento de los niveles de renta en los países en desarrollo hace que los vehículos sean más accesibles, lo que ha aumentado las ventas de neumáticos (1). Tal necesidad ha derivado en una cantidad de residuos de igual magnitud. Una cantidad de desechos de neumático tan elevada tiene un impacto negativo sobre la economía, el medioambiente y los seres vivos (3,8). Por ello, aprovechar y valorizar los neumáticos fuera de uso (NFU) es, hoy en día, una necesidad prioritaria. Para solucionar el problema –i.e. una cantidad excesiva de neumáticos desechados –se han ideado maneras diferentes de aprovechamiento, que siguen evolucionando a día de hoy en sintonía con el modelo de economía circular. Este modelo permite optimizar la utilización de los recursos, materias y productos disponibles manteniendo su valor durante el mayor tiempo posible reduciendo al mínimo la generación de residuos (1).

La Figura 0.3 muestra un resumen del aprovechamiento del caucho presente en el neumático. El reciclaje actual de los residuos de neumáticos tiene importantes implicaciones en la conservación de la energía, la protección del medio ambiente, la reducción de costes y el fomento del modelo de economía circular (1). Por consiguiente, es necesario continuar contribuyendo al aprovechamiento del neumático, con el fin de lograr la verdadera sostenibilidad de este producto.

El trabajo que aquí se presenta busca nuevas oportunidades para el aprovechamiento del caucho de neumático. Concretamente, se centra en investigar el potencial del caucho de neumático como refuerzo eficaz de cauchos autorreparables. Los materiales autorreparables son aquellos que tienen la capacidad de recuperar total o parcialmente sus propiedades iniciales después sufrir un daño. Esta capacidad permite prolongar la vida útil de los materiales, retrasando el momento en el que tengan que ser desechados (1). Sin embargo, los materiales autorreparables están lejos de poder ser extrapolados a aplicaciones de la vida real, pues sus prestaciones, tanto mecánicas como de reparación, son aún incipientes.

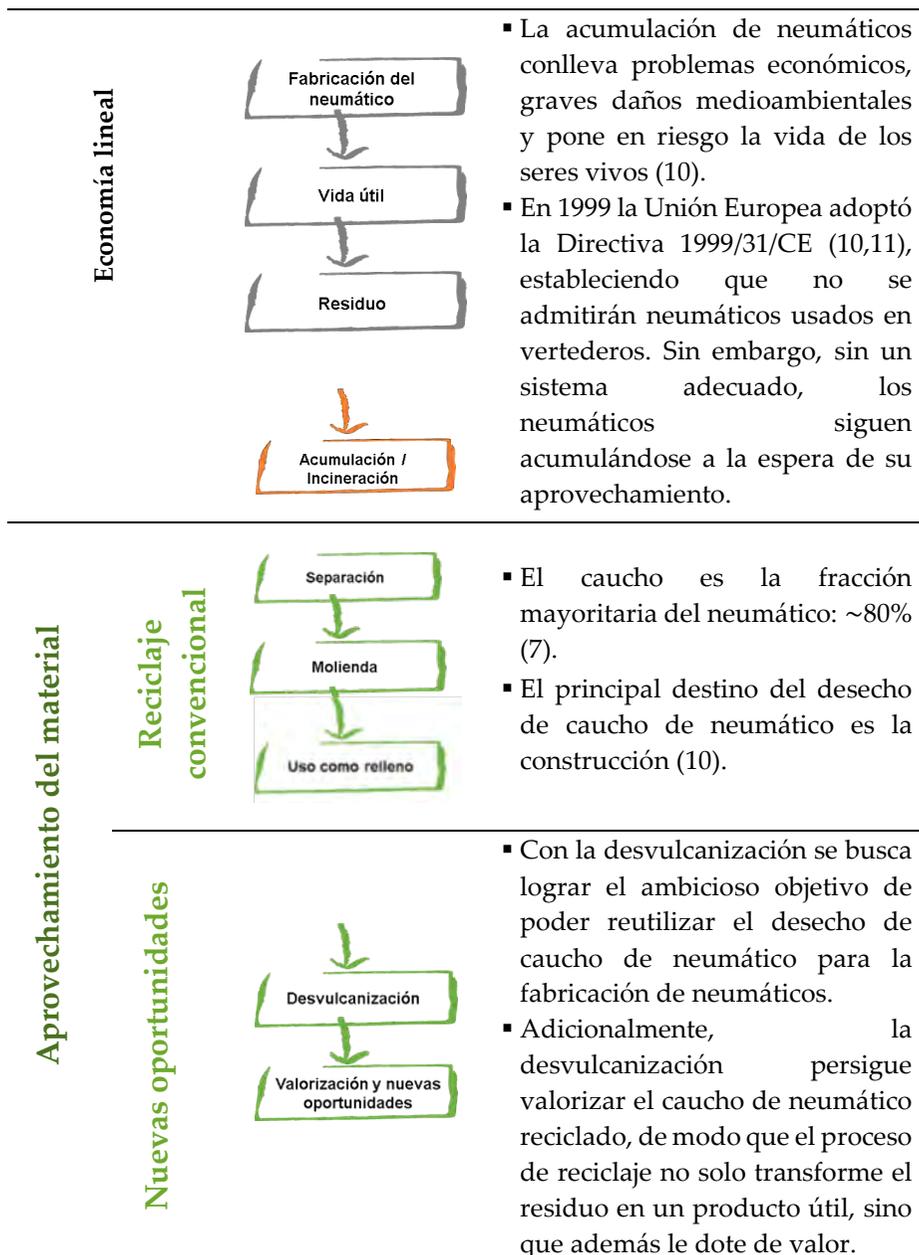


Figura 0.3 Resumen del reciclaje del caucho de neumático.

La motivación, por tanto, que ha impulsado esta tesis ha sido, por un lado, contribuir al aprovechamiento de un residuo, el neumático, que está dañando nuestra economía y planeta, así como de una materia prima, el caucho, de gran utilidad para el ser humano; y, por otro lado, aportar al desarrollo de materiales con capacidades novedosas, los cauchos autorreparables, a fin de demostrar que un residuo puede ser mucho más.

0.2 OBJETIVOS

0.2.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de investigación ha sido evaluar el potencial de aprovechamiento del caucho procedente de neumáticos fuera de uso (NFU), para mejorar el rendimiento de cauchos autorreparables. Para ello, se han correlacionado la macro y microestructura del polvo de caucho de NFU (GTR) y del producto desvulcanizado derivado (dGTR), con las propiedades y el comportamiento de un caucho estireno-butadieno (SBR) autorreparable.

0.2.2. Objetivos específicos

Para la consecución del objetivo general, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- i. Estudio de los procesos de obtención de GTR y dGTR como aditivos de refuerzo en compuestos de SBR autorreparables.
 - ii. Determinación de las características estructurales óptimas de las partículas de GTR y dGTR que conllevan a la mejora del rendimiento del compuesto autorreparable y al aprovechamiento de la mayor cantidad posible de caucho de NFU.
 - iii. Estudio del impacto ambiental tanto de los procesos como de los productos involucrados en la obtención de los compuestos de SBR autorreparables con polvo de caucho de neumático.
-

0.3. ESTRUCTURA

El trabajo de investigación recogido en este libro está estructurado de la siguiente forma:

En el **Capítulo 1** se presenta una revisión del estado de la técnica, desde el inicio de la cadena del reciclaje del neumático hasta sus formas de aprovechamiento más innovadoras.

En el **Capítulo 2** se detallan los materiales, las técnicas y métodos experimentales empleados para la obtención y caracterización de las diferentes muestras de caucho de neumático y de los compuestos de SBR autorreparables.

Los Capítulos 3, 4 y 5 contienen los resultados y su discusión. La Figura 0.4 resume esquemáticamente el contenido de estos capítulos.

En el **Capítulo 3** se establecen relaciones entre: (a) los procesos de molienda y desvulcanización, y las características del polvo resultante (GTR y dGTR) y (b) entre estas características y el comportamiento de un compuesto autorreparable de SBR cargado con dicho material.

En el **capítulo 4** se explica cómo se determinaron las características que permiten incorporar como aditivo de refuerzo en el compuesto autorreparable de SBR, cantidades significativas de caucho procedente de NFU.

En el **Capítulo 5** se detalla el impacto ambiental de los materiales autorreparables obtenidos con caucho de neumático, teniendo en cuenta todas las etapas de su ciclo de vida.

Por último, en el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones de la tesis y las perspectivas de futuro.

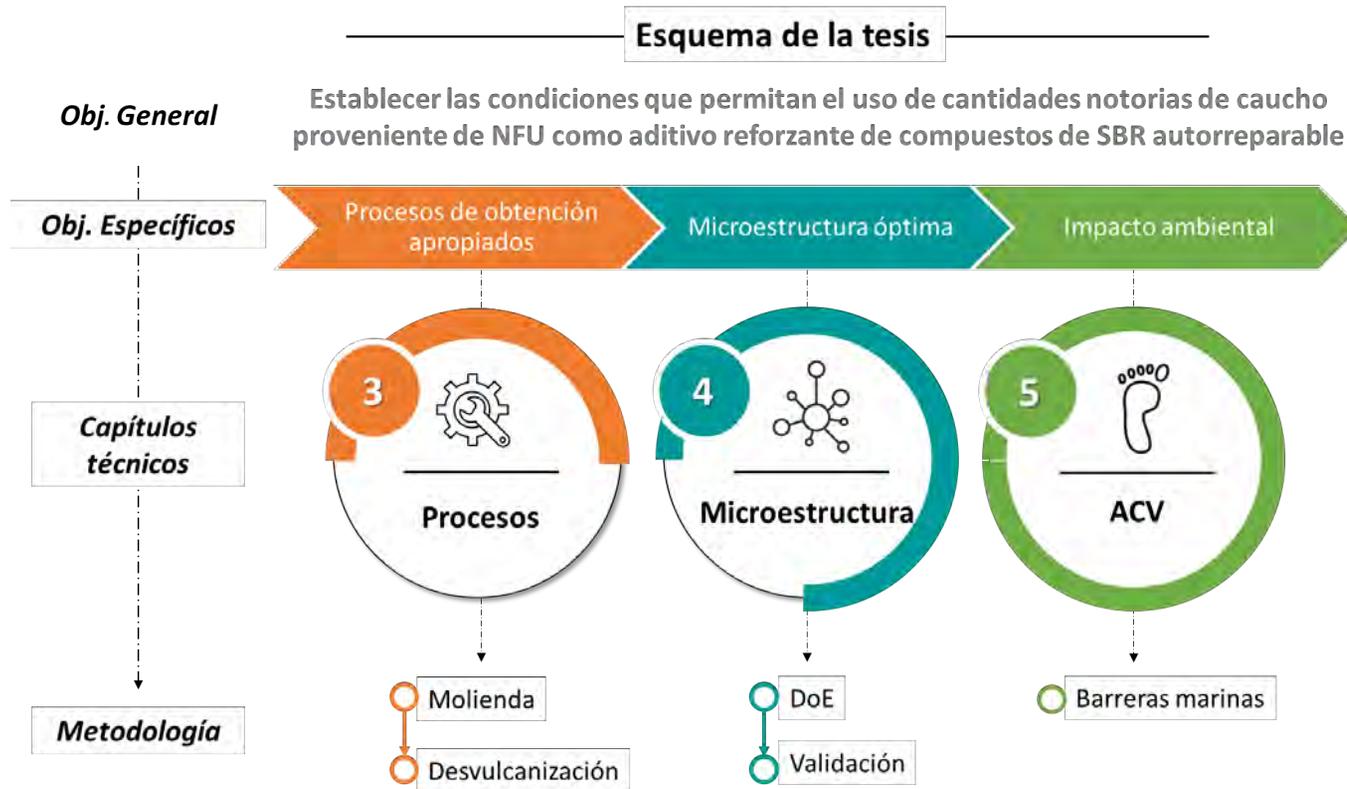


Figura 0.4 Resumen esquemático del contenido de los capítulos técnicos de la tesis.

0.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Araujo-Morera J, Verdejo R, López-Manchado MA, Hernández Santana M. Sustainable mobility: The route of tires through the circular economy model. *Waste Management*. 2021 May;126:309–22.
 2. Seguí L, Medina R, Guerrero H. Gestión de residuos y economía circular. EAE Business School.
 3. Asaro L, Gratton M, Seghar S, Ait Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018 Jun;133:250–62.
 4. Imbernon L, Norvez S. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle. *European Polymer Journal*. 2016 Sep;82:347–76.
 5. Serrano Burruezo , Jesús, Hidalgo Montesinos AM. Material Primas Críticas: Los límites del desarrollo. Conaman 20202 Congreso Nacional del Medio Ambiente.
 6. Estudio de la revisión de la lista de materias primas críticas: Resumen ejecutivo. Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Netherlands Organisation for Applied Scientific Research.
 7. ETRMA. Annual Report 2017: Moving innovation that cares. Annual Report. 2017.
 8. Zhang X, Lu C, Liang M. Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *Journal of Polymer Research*. 2009 Jul 18;16(4):411–9.
 9. Alonso Pastor LE, Núñez Carrero KC, Araujo-Morera J, Hernández Santana M, Pastor JM. Setting Relationships between Structure and Devulcanization of Ground Tire Rubber and Their Effect on Self-Healing Elastomers. *Polymers (Basel)*. 2021 Dec 21;14(1):11.
 10. Peláez Arroyave GJ, Velásquez Restrepo SM, Giraldo Vásquez DH. Aplicaciones de caucho reciclado: Una revisión de la literatura. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. 2017 Aug 1;27(2):27–50.
-

11. Imbernon L, Norvez S. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle. *European Polymer Journal*. 2016 Sep;82:347–76.
 12. Hernández Santana M, Huete M, Lameda P, Araujo J, Verdejo R, López-Manchado MA. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *European Polymer Journal*. 2018 Sep;106:273–83.
-

Capítulo 1

Estado del arte

Contenido

1.1. Aprovechamiento del neumático	12
1.1.1. Composición del neumático	13
1.1.2. Valorización energética	15
Gasificación	15
Pirólisis	15
Combustión	16
1.1.3. Aprovechamiento del caucho de neumático	16
Nivel 1: Uso del neumático entero	17
Nivel 2: Molienda del caucho de neumático	19
Nivel 3: Valorización	26
1.2. Desvulcanización	26
1.2.1. Concepto de desvulcanización	26
1.2.2. Tecnologías de desvulcanización	27
Técnicas físicas	28
Técnicas químicas	29
Técnicas físico-químicas	30
Técnicas biológicas	31
1.2.3. Uso del caucho de neumático desvulcanizado	32
Caucho de neumático reciclado como aditivo en matrices elastoméricas ...	34
1.3. Bibliografía	39

1.1. APROVECHAMIENTO DEL NEUMÁTICO

El neumático es un invento del siglo XIX. Soporta el peso del vehículo, absorbe los impactos de la carretera, transmite la tracción, las fuerzas de par y de frenado a la superficie de la carretera y guía la dirección del vehículo. Además, un neumático puede recorrer decenas de miles de kilómetros. Por todo ello, el neumático es un elemento imprescindible para la movilidad de personas y mercancías. Esta necesidad ha derivado en una excesiva cantidad de neumáticos de desecho, lo que, en el siglo XX, comenzó a ser un problema que amenazaba el medioambiente y a los seres vivos.

La acumulación de neumáticos en vertederos trae consigo la contaminación del suelo, agua y aire. Los neumáticos no son biodegradables, todo lo contrario, han sido diseñados para resistir condiciones mecánicas y climáticas duras –son resistentes al ozono, la luz, las bacterias- lo que les hace prácticamente indestructibles con el paso del tiempo. Además, son refugio ideal de insectos y roedores, y acumulan gases y lixiviados, frecuentes en los vertederos (1). Son, también, una potencial amenaza de incendio – por su alta capacidad calorífica– con generación de humareda tóxica. Además, el hecho de almacenarlos en vertederos conlleva que no se aprovecha el material (1,2). Dada la magnitud del problema y como aporte a la solución, la Unión Europea adoptó en 1999 la Directiva 1999/31/CE, estableciendo que no se admitirán neumáticos usados en vertederos, y en el año 2000 la Directiva 2000/53/CE, que regula la retirada de los neumáticos del vehículo antes de la demolición para que sean reciclados. En la Figura 1.1 se muestra el cambio de tendencia que tuvo lugar a finales del siglo XX y principios del XXI en Europa. La acumulación en vertederos comienza a disminuir y ganan importancia la valorización energética y el aprovechamiento de materiales.

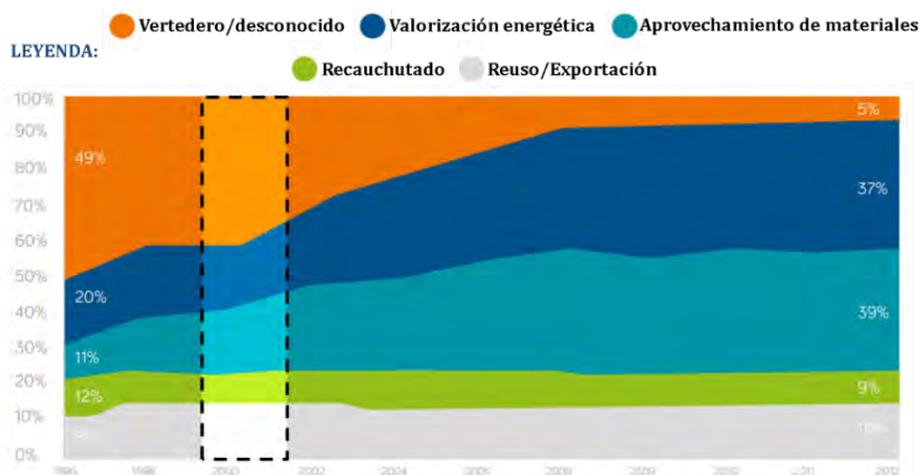


Figura 1.1 Desglose del destino del neumático tras su vida útil en Europa.

1.1.1. Composición del neumático

Para profundizar en la valorización energética y el aprovechamiento de los materiales del neumático, primeramente, debe conocerse su composición. En la Tabla 1.1 están agrupados los componentes del neumático.

Tabla 1.1 Composición media, en porcentaje en peso, de los neumáticos según el tipo de vehículo (2-7).

Materiales	Neumáticos de	Neumáticos de
	coche y vehículos ligeros	camión y vehículos pesados
Caucho natural (NR)	18 %	31 %
Cauchos sintéticos (Estireno-butadieno (SBR), Polibutadieno (BR))	25 %	13 %
Negro de carbono	24 %	22%
Óxido de Zinc	1 %	2 %
Aditivos (antioxidantes, antiozonantes, agentes de curado)	12 %	8 %
Metales	14 %	24 %
Textiles	5 %	-

En la práctica, para su aprovechamiento, el neumático se separa en tres fracciones: caucho, metales y textiles. La fracción de caucho es la mayoritaria, representa ~80% (8). Esta fracción, en términos generales, se compone de:

Caucho.....	~60% p/p
<i>Mezcla de caucho natural y sintético</i>	
Cargas reforzantes.....	~30% p/p
<i>Negro de carbono</i>	
Otros compuestos.....	~10% p/p
<i>Sistema de vulcanización, ayudantes de procesado, otros aditivos</i>	

Cabe mencionar que los cauchos o elastómeros son materiales que se caracterizan por su elevada elasticidad, es decir, su capacidad de experimentar deformaciones considerables bajo esfuerzos relativamente débiles y de recuperar rápidamente la forma y dimensiones originales cuando deja de actuar la fuerza deformante, restituyendo la energía almacenando durante la deformación. El caucho debe estas propiedades únicas a su naturaleza polimérica, lo forman largas cadenas poliméricas con interacciones débiles. Por ello, si se le somete a un esfuerzo prolongado o una temperatura moderadamente alta, se producen deslizamientos moleculares, de lo que resulta una deformación plástica, es decir, no recupera su forma original. Para conseguir una elevada elasticidad es necesario unir las cadenas moleculares entre sí, formando un retículo o red (9). En esto consiste el proceso de vulcanización. La vulcanización del caucho suele constar de tres etapas: mezcla, moldeado y curado (10). Primeramente, el caucho plástico, que se presenta en forma de balas sólidas, debe triturarse antes de mezclarlo con los agentes de curado, cargas, estabilizantes, plastificantes. La mezcla puede realizarse en mezcladores internos, extrusoras o molinos abiertos de rodillos. Tras ello, el caucho formulado se moldea por compresión para darle forma y, finalmente, se cura a temperaturas de alrededor de 150 °C (9,10). La vulcanización, por tanto, transforma un material termoplástico en uno termoestable, mejorando las propiedades, pero dificultando su reprocesado.

El neumático es, en definitiva, un residuo realmente complejo, debido a la estructura entrecruzada del caucho y a la diversidad de materiales que lo forman. El aprovechamiento de este residuo es actualmente un reto tecnológico (8,10).

1.1.2. Valorización energética

El neumático puede ser empleado como fuente de energía. La valorización energética incluye tanto el empleo directo del neumático para producir energía como la obtención de combustibles a partir de él. Los principales procesos para la valorización energética del neumático son la gasificación, la pirólisis y la combustión. Mediante la gasificación y la pirólisis se obtienen combustibles, mientras que la combustión produce directamente energía (11).

Gasificación

La gasificación es un proceso de oxidación parcial que utiliza presión, calor y un agente reactivo (aire, oxígeno (O₂), hidrógeno (H₂) o vapor) para convertir los residuos de neumáticos en una mezcla de gases compuesta principalmente por CO (monóxido de carbono) e H₂ y otros subproductos como CO₂ (dióxido de carbono) e hidrocarburos ligeros. A la mezcla de CO e H₂ se le denomina gas de síntesis, que es utilizado para alimentar turbinas de gas y pilas de combustible para obtener una amplia gama de productos químicos (7,12).

Pirólisis

La pirólisis del neumático consiste en la descomposición térmica de sus componentes orgánicos en productos de menor peso molecular a elevada temperatura, superior a 400 °C, y en ausencia de O₂ (7,13,14). La pirólisis de neumáticos produce una serie de compuestos químicos en fase sólida, líquida y gaseosa que pueden convertirse en productos de valor como aditivos y materiales de partida para otros productos que pueden utilizarse en la industria energética, petroquímica o siderúrgica (7). Atendiendo a la valorización energética, interesan las fracciones líquida y gaseosa. La fracción líquida contiene alquitrán, agua, hidrocarburos aromáticos y sustancias orgánicas (aceites) con un alto poder calorífico, similar al fuelóleo pesado, que generalmente tras su purificación, se añade a gasóleos y otros productos petroquímicos. Por su parte, la fase gaseosa es rica en compuestos orgánicos (H₂, metano (CH₄), etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆), CO y CO₂, sulfuro de hidrógeno (H₂S)). Una vez purificada, esta fracción se utiliza como fuente de energía para ayudar a realizar la pirólisis.

A diferencia de los anteriores, con la combustión se produce directamente energía a partir del neumático. Dado su poder calorífico, el neumático puede ser empleado directamente para generar energía. La Tabla 1.2 permite comparar el valor del neumático con el de combustibles fósiles; el neumático es equiparable al carbón, que es uno de los principales combustibles fósiles utilizado por el ser humano para producir energía (10).

Tabla 1.2 Poder calorífico del caucho de neumático y de otros materiales y combustibles fósiles comunes.

Material	Poder Calorífico (MJ/Kg)
Neumático	32,0
Madera seca	14,4
Papel	13,5
Carbón	34,1
Gasolina	45,0
Diésel	46,0
Gas natural	42,4

La combustión es la oxidación de un material combustible produciendo residuos inertes y acompañada del desprendimiento de energía (7,11). La combustión del neumático, por un lado, permite reducir el volumen de residuos. Por otro lado, permite producir energía para alimentar procesos de alta demanda energética (11). Los fabricantes de neumáticos y las empresas de recauchutado utilizan la combustión del neumático para producir el vapor necesario para la vulcanización. También es empleada por la industria cementera, para alimentar los hornos de cemento, en centrales térmicas, acerías, fábricas de papel, calderas industriales, entre otros (7). La combustión del neumático conlleva la generación de H₂O, O₂, CO₂ y varios gases tóxicos. Aunque el uso de temperaturas suficientemente altas puede evitar la formación de algunos de estos compuestos tóxicos, la combustión del neumático es un proceso contaminante (7,11).

1.1.3. Aprovechamiento del caucho de neumático

Además de una fuente de energía, el neumático es una fuente de materiales. El aprovechamiento de materiales engloba tanto la transformación del neumático en productos útiles, como la obtención de materias primas derivadas. Los

procesos para el aprovechamiento de materiales del neumático se agrupan en niveles, tal como se muestra en la Figura 1.2 (5,6,15).

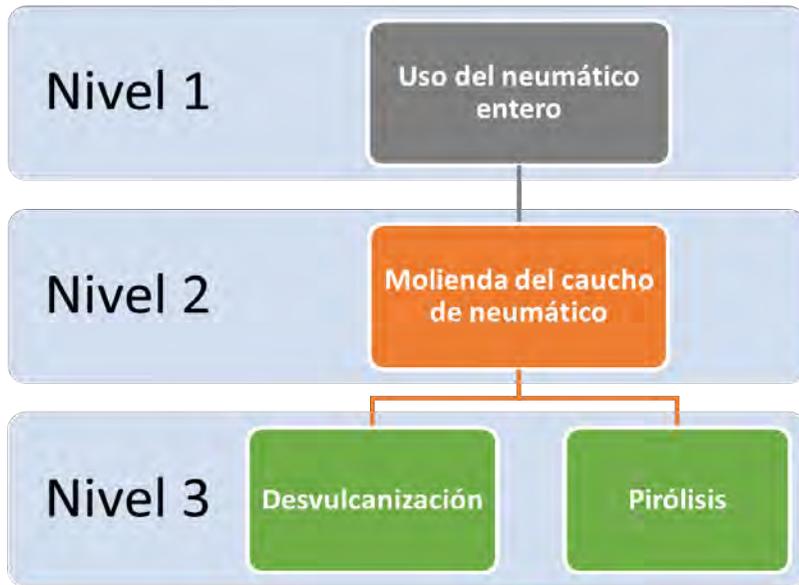


Figura 1.2 Niveles del aprovechamiento de materiales del neumático.

Nivel 1: Uso del neumático entero

Este nivel incluye el aprovechamiento del neumático entero, sin destruir su estructura o su microestructura. Dentro de este nivel se incluye el reúso de los neumáticos, su recauchutado y su aprovechamiento directo, véase la Figura 1.3.



Figura 1.3 Desglose del nivel 1 del aprovechamiento de materiales del neumático.

El reúso corresponde a la reutilización del neumático para el mismo fin para el que fue concebido (10). Si todas las partes del neumático están en condiciones aceptables, este puede volver a ser instalado en el correspondiente automóvil (6). Otra forma de reusar los neumáticos es mediante su recauchutado. Si el neumático únicamente tiene desgastada la banda de rodadura, ésta puede ser renovada, lo que permite continuar su vida útil durante miles de kilómetros más (6,10). El recauchutado es ampliamente aplicado en neumáticos de camión y de avión (10). Por otro lado, y a diferencia de los anteriores, el aprovechamiento directo consiste en el uso del neumático entero en un fin distinto para el que fue concebido. Algunos de sus usos más conocidos son en columpios y otros elementos de parques infantiles, o como elementos de decoración, en jardines, por ejemplo. Sin embargo, también son usados a escala industrial. Para ello, es habitual, sobre todo en aplicaciones de construcción, que los neumáticos sean previamente cortados, separando la pared lateral del resto del neumático, o compactados en fardos, véase la Figura 1.4 (5).

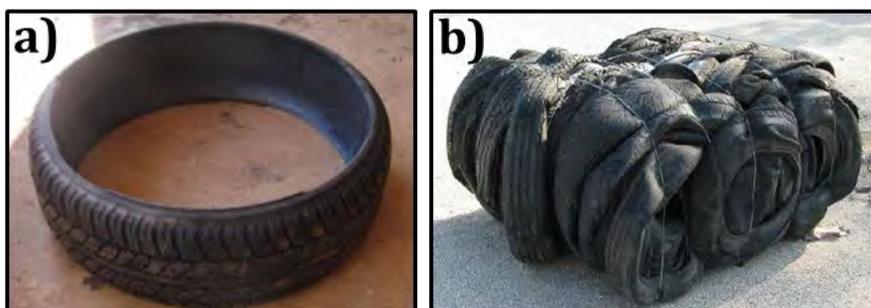


Figura 1.4 Imágenes de a) un neumático cortado; y b) un fardo de neumáticos.

Entre las principales aplicaciones del neumático entero por parte de la industria están su uso en terraplenes, como subsuelo de carreteras para crear una base sólida, para construir carreteras temporales para trasladar vehículos pesados de construcción, como muros, como barrera acústica, como elemento de estabilización de terrenos y muros, en arrecifes artificiales, para el control de la erosión, para la defensa costera, en construcción de rompeolas, presas, márgenes de ríos y arroyos, véase la Figura 1.5 (2,15).



Figura 1.5 Imágenes del uso de neumáticos enteros como: a) Subsuelo de carreteras; b) Muro de contención; c) Muro de protección; y d) Dique.

Nivel 2: Molienda del caucho de neumático

En el segundo nivel se altera la estructura del neumático de forma sustancial, destruyéndola por completo. Este nivel requiere de la previa separación del neumático por componentes, dando lugar a tres fracciones: caucho de neumático, textiles y metales. La Figura 1.6 muestra el aspecto de estas tres fracciones y su porcentaje; el caucho de neumático es la fracción mayoritaria. Debe mencionarse que, dado el alcance del trabajo de investigación que describe este texto, este apartado está centrado en el caucho de neumático. No obstante, hay que comentar que el textil procedente del neumático suele incorporarse a mezclas de asfaltos u otros materiales de construcción como refuerzo, es decir, para mejorar el desempeño, o para conferir propiedades acústicas (16,17). Por otro lado, sobre los metales cabe mencionar que su uso más común es como refuerzo de asfaltos y cementos (18,19).

					
Caucho de neumático		Metal		Téxtil	
Coche	Camión	Coche	Camión	Coche	Camión
81%	76%	14%	24%	5%	0%

Figura 1.6 Representación esquemática de los tres productos de la separación por componentes del neumático, mostrando el porcentaje en peso de cada una de ellas, y distinguiendo entre neumáticos de coche y de camión.

En lo referente al caucho de neumático, una vez separado del resto de componentes, es triturado (5,6), véase la Figura 1.7 –aunque es posible que ambas etapas, separación y triturado, sean simultáneas, como se detallará más adelante en este apartado. La molienda del caucho de neumático es un paso fundamental para su reciclaje. Las características de las partículas de caucho de neumático dependerán de la tecnología de molienda empleada y su aplicación final dependerá en gran medida del tamaño de partícula.

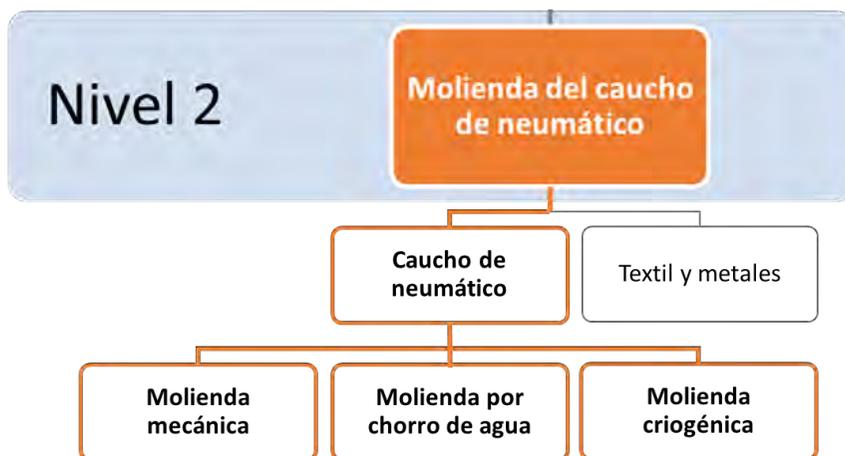


Figura 1.7 Desglose del nivel 2 del aprovechamiento de materiales del neumático.

Las principales tecnologías de molienda del caucho de neumático son tres: mecánica, por chorro de agua y criogénica (5,6,20–22), véase la Figura 1.7. Las tres tecnologías se llevan a cabo a escala industrial. La molienda mecánica

engloba todos aquellos procesos en los que el caucho de neumático se tritura mediante fuerzas mecánicas y a una temperatura por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g) (23). El tipo de molino y el número de ciclos determinan el tamaño final de las partículas de caucho. Sus principales ventajas, en comparación con las otras, es que el coste de funcionamiento es relativamente bajo y el sistema es sencillo y fácil de mantener (20). Sin embargo, este proceso presenta dos desventajas. La primera es que durante la molienda mecánica del caucho de neumático se genera una gran cantidad de calor. El material alcanza temperaturas superiores a los 130 °C (20,21). El calor degrada el material y la combinación del calor con el oxígeno del aire provoca su oxidación. La segunda desventaja es que el proceso resulta muy costoso para obtener pequeños tamaños de partícula (20).

Es posible evitar los problemas relacionados con el calor en la molienda mecánica con agua, lo que se denomina molienda húmeda (20,21). El agua actúa como lubricante y refrigerante. Otra ventaja con respecto a la molienda mecánica convencional es que permite obtener menores tamaños de partícula (20). La principal desventaja es el incremento del coste, debido a que es necesario que el material haya sido previamente molido y también requiere de una etapa de secado posterior (20,21).

Por otro lado, en la molienda por chorro de agua se engloban todos aquellos procesos basados en incidir con un chorro de agua a elevada presión, superior a 2000 bar (20,24). El chorro de agua a presión, al impactar en el neumático, lo rompe, generando partículas de diferentes tamaños. Esta técnica fue desarrollada para el reciclaje de neumáticos altamente resistentes y de gran tamaño, como los neumáticos de camiones, de vehículos de construcción y de tractores agrícolas (24). A diferencia del resto de técnicas de molienda, no requiere de una separación de los componentes previa, véase la Figura 1.8. En comparación con la molienda mecánica, esta tecnología permite obtener partículas de tamaños muy pequeños (< 1 mm) sin incrementos importantes del coste. Como desventaja, el proceso es más complejo y requiere de personal especializado (21). La molienda por chorro de agua se considera un proceso respetuoso con el medio ambiente, ya que el agua se reutiliza mediante un sistema de circuito cerrado (20,24).

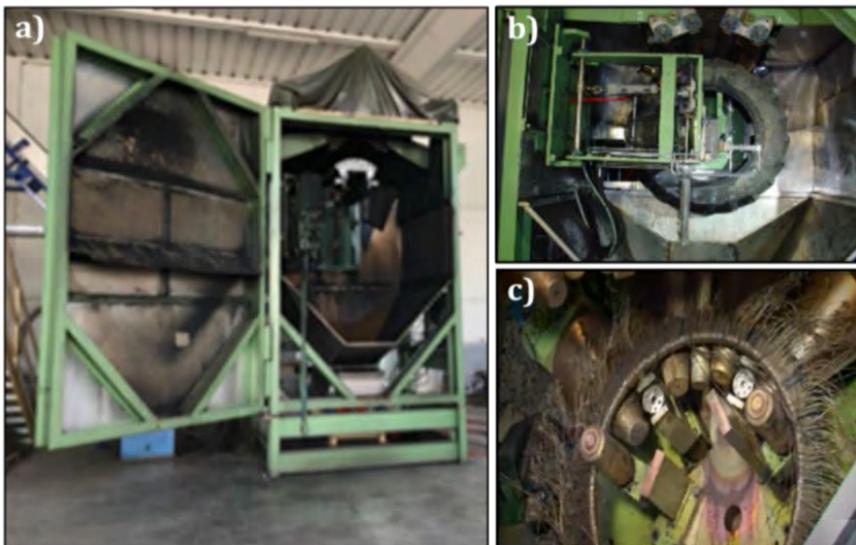


Figura 1.8 Imágenes de la tecnología de molienda por chorro de agua: a) Máquina; b) Neumático colocado; c) Aspecto final del neumático.

Por último, la molienda criogénica engloba aquellos procesos basados en el enfriamiento del caucho de neumático por debajo de su T_g , pasando de un material elástico a uno frágil (24). La molienda criogénica, por tanto, consiste en enfriar el caucho de neumático hasta volverlo quebradizo y romperlo con un impacto, logrando tamaños de partícula pequeños (20,24). En los procesos de molienda criogénica el tamaño de partícula se controla mediante el número de ciclos y el grado de enfriamiento (24). Es importante mencionar que la molienda criogénica requiere, además de la etapa de separación de los componentes, un triturado previo y una etapa posterior de secado para eliminar la humedad (21,24). Para enfriar el material se utiliza generalmente nitrógeno líquido, que tiene la ventaja añadida de reducir la oxidación del material al ser un gas inerte (24). Como principal desventaja, la molienda criogénica tiene un mayor coste, por la necesidad de un proceso de triturado previo, el consumo de nitrógeno líquido y de la etapa posterior de secado (20,21).

Relación tipo de molienda- producto

Las características de las partículas de caucho de neumático dependen del tipo de molienda. El caucho de neumático molido por la vía mecánica convencional presenta un mayor daño microestructural, consecuencia de la degradación y oxidación debido al calor y al oxígeno del aire. Dicho daño implica un deterioro de sus propiedades elásticas. En lo referente al tamaño, la molienda por chorro de agua y criogénica permiten obtener los menores tamaños de partículas, sin diferencias notables entre ambas. Sin embargo, si es diferente la distribución de tamaños, siendo mayor para la molienda criogénica en comparación con la molienda por chorro de agua. Por otro lado, hay diferencias importantes en la morfología de las partículas; en función del tipo de molienda, las partículas del caucho de neumático serán lisas o porosas, véase la Figura 1.9. La molienda criogénica da lugar a partículas lisas.

Por el contrario, la molienda por chorro de agua a partículas porosas. El producto de la molienda mecánica es algo intermedio, siendo más poroso el producto de la molienda húmeda que el de la convencional (21). La Figura 1.10 muestra estas diferencias.

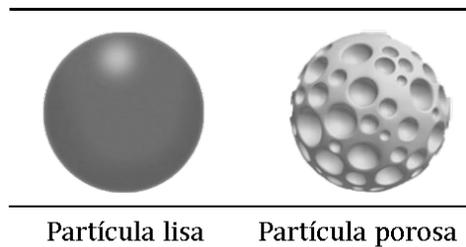


Figura 1.9 Representación esquemática de una partícula lisa y porosa.

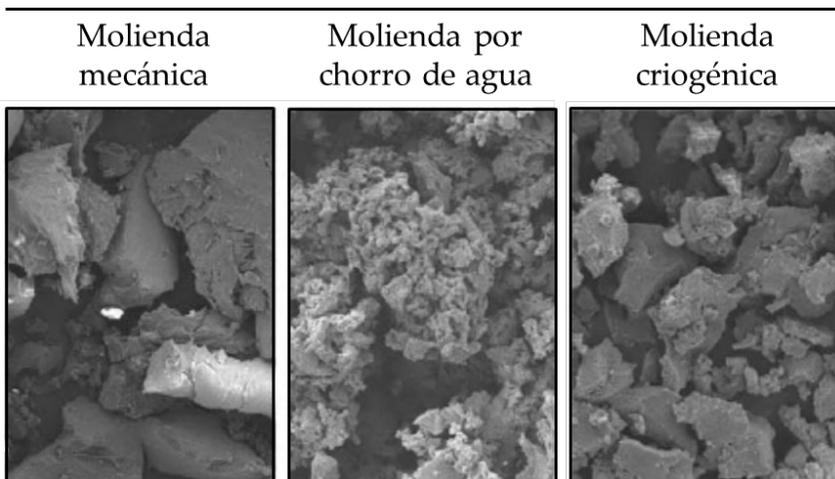


Figura 1.10 Micrografías de partículas de caucho de neumático molido mediante molienda mecánica (convencional), molienda por chorro de agua y molienda criogénica.

El tamaño y la morfología de las partículas de caucho son dos parámetros de gran importancia, pues condicionan su reactividad (25), el grado de adhesión del caucho de neumático con otras matrices (termoplásticos, cauchos) (21,26,27), las propiedades del producto derivado (1,6) o la aplicación final (2).

En la Tabla 1.3 se han agrupado y resumido los aspectos fundamentales de las tres tecnologías de molienda.

Uso del caucho de neumático molido

En lo referente al uso del caucho de neumático molido, la aplicación final está condicionada por el tamaño de partícula. La Figura 1.11 muestra la discriminación por tamaños más común. Se distingue entre gránulos (>1 mm) y polvo (<1 mm). De forma general, a los gránulos de mayor tamaño, >50 mm, se les denomina trozos; a los de entre 50 y 10 mm, virutas; y granulado fino a los de entre 10 y 1 mm. Por su parte, al polvo con un tamaño inferior a 0,5 mm se le conoce como polvo fino (5).

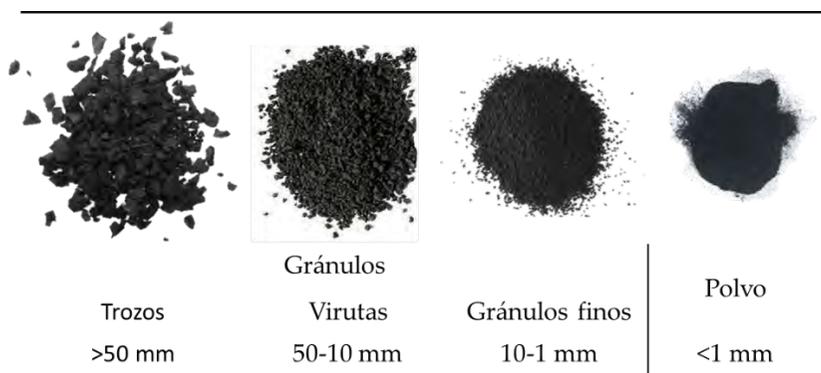


Figura 1.11 Discriminación por tamaños más común del caucho del neumático molido.

El tamaño de partícula del caucho de neumático es el parámetro que condiciona el campo de aplicación. Los principales usos de las partículas de mayor tamaño (gránulos) incluyen el asentamiento y la construcción de carreteras, como rellenos de suelos, en barreras acústicas, superficies deportivas, parques infantiles y calzados (27,28). Por su parte, el polvo se utiliza principalmente como aditivo de asfaltos (27,29–31), en la construcción y en el hormigón (27,32–34), como aglutinante en betunes (28), en superficies de parques infantiles y pistas de atletismo (21,27), en alfombras para automóviles (27) y como relleno para neumáticos (28). Además, son la materia prima para los procesos del siguiente nivel.

Tabla 1.3 Tabla-resumen de la molienda del caucho de neumático.

Tipo de molienda	Descripción	Ventajas	Desventajas	Producto	
Mecánica	Convencional	Aplicar fuerzas mecánicas a $T^a \gg T_g$	La más económica	Se genera una gran cantidad de calor: degradación y oxidación; y no permite obtener pequeños tamaños de partícula	Partículas poco porosas de tamaño grande o intermedio: gránulos
	Húmeda	Asistido por agua	Evita los problemas con el calor y permite obtener pequeños tamaños de partícula	Requiere de una molienda previa y de una etapa de secado posterior. Mayor coste	Partículas con mayor porosidad y de menor tamaño: polvo
Por chorro de agua	Incisión con un chorro de agua a presión	No requiere de la etapa de separación de los componentes. Proceso respetuoso con el medio ambiente que permite obtener tamaños de partículas muy pequeños	Requiere altas presiones y de personal especializado	Partículas muy porosas. Tamaños desde grandes a muy pequeños: desde gránulos hasta polvo muy fino; con una distribución estrecha	
Criogénica	Enfriar a $T^a \leq T_g$; romperlo mediante impacto	No hay oxidación durante la molienda. Permite obtener tamaños de partículas muy pequeños	Requiere de una molienda previa y de una etapa de secado posterior. Además, consume nitrógeno líquido, coste elevado	Partículas lisas. Tamaños pequeños y muy pequeños: polvo y polvo muy fino. Distribución de tamaños más amplia	

El tercer y último nivel agrupa aquellos procesos enfocados en alterar la estructura del neumático a nivel molecular. Con ello se consigue modificar el comportamiento del material y/u obtener materias primas secundarias a partir del caucho de neumático. En este nivel se encuentran los procesos de desvulcanización y pirólisis (previamente descrito), véase la Figura 1.12. Dado el alcance del trabajo de investigación, se ha prestado especial atención tanto a los procesos de desvulcanización como a los productos desvulcanizados, que se detallan en el siguiente apartado.



Figura 1.12 Desglose del nivel 3 del aprovechamiento de materiales del neumático.

1.2. DESVULCANIZACIÓN

1.2.1. Concepto de desvulcanización

La desvulcanización se puede definir atendiendo a la etimología de la palabra: acción inversa (des-) al proceso en el que se combina azufre (o cualquier otro agente de curado) con caucho para que éste conserve su elasticidad (vulcanización) (35), véase Figura 1.13. El proceso de vulcanización transforma un caucho plástico en uno elástico. El caucho sin vulcanizar es un material polimérico amorfo, formado por largas cadenas poliméricas entrelazadas por interacciones débiles. Es un material elástico, pero al someterlo a un esfuerzo prolongado o a una temperatura moderadamente alta, se

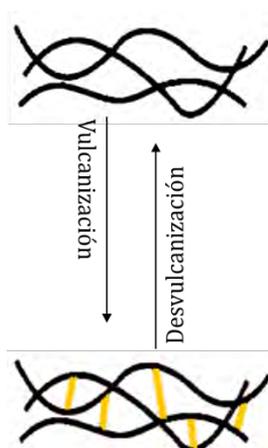


Figura 1.13. Representación esquemática de los procesos de vulcanización y desvulcanización.

producen deslizamientos de unas cadenas moleculares respecto a las vecinas, de lo que resulta una deformación plástica. Con la vulcanización se mejora el comportamiento elástico. El caucho vulcanizado es capaz de experimentar deformaciones considerables bajo esfuerzos relativamente débiles y de recuperar rápidamente la forma y dimensiones originales cuando cesa de actuar la fuerza deformante (36). La desvulcanización, por tanto, es el fenómeno que recupera parcial o totalmente la plasticidad de un caucho vulcanizado como consecuencia de la rotura selectiva de los enlaces de entrecruzamiento (10,21).

En la práctica, en los procesos de desvulcanización también ocurren reacciones secundarias. La principal es la rotura de las cadenas poliméricas (10,21) o, como suele denominarse en la literatura científica, degradación (6,20,37). A diferencia de la desvulcanización, la degradación no devuelve la plasticidad original al caucho, lo que representa un obstáculo para la recuperación de las propiedades originales del caucho (10), véase Figura 1.14. Para diferenciarlos de los procesos de desvulcanización selectivos, i.e. aquellos en los que únicamente se rompen los enlaces de entrecruzamiento, a los procesos en los que ocurre la desvulcanización y la degradación del caucho se les denominan de recuperación, aunque es común utilizar el término desvulcanización indistintamente dado que ambos disminuyen su densidad de entrecruzamiento (10,21).

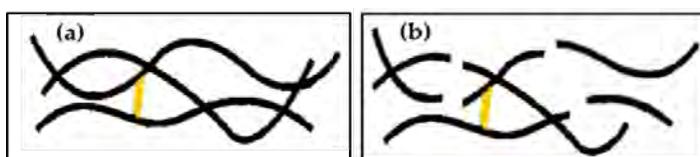


Figura 1.14 Representación esquemática del producto de procesos parciales de (a) Desvulcanización; y (b) Recuperación.

1.2.2. Tecnologías de desvulcanización

Hoy en día, son numerosas las publicaciones sobre procesos de desvulcanización del caucho vulcanizado con azufre. Los procesos de desvulcanización del caucho pueden ser clasificados en físicos, químicos, físico-químicos y biológicos.

En los procesos de recuperación físicos, la rotura de la red tridimensional entrecruzada ocurre gracias a un aporte energético, generado mediante temperatura y/o cizalla. Por lo tanto, comprender la energía de enlace y el tipo presente en el caucho vulcanizado es de suma importancia. La cantidad de energía necesaria para romper los enlaces C=C, C-C, C-S y S-S son 614, 347, 273 y 227 kJ/mol respectivamente (38). En una desvulcanización selectiva solo se deberían romper los enlaces C-S y/o S-S. Dado que la energía requerida para romper los enlaces C-S y S-S es muy similar a la energía necesaria para romper el enlace C-C, en la práctica es difícil controlar individualmente los fenómenos de desvulcanización y degradación (39).

Las principales técnicas físicas para la desvulcanización del caucho de neumático son:

- *Termo-mecánica*: La recuperación del caucho puede lograrse utilizando equipos convencionales de transformación de polímeros; un mezclador interno, una extrusora de doble husillo o un molino de rodillos son los más comunes (8,10,39). Las propiedades del material resultante dependen, principalmente, de dos factores: la temperatura y la cizalla aplicada (38). En este tipo de procesos el control que se tiene sobre la desvulcanización y la degradación es limitado (39).
 - *Microondas*: El método de desvulcanización por microondas utiliza irradiaciones de microondas para aumentar la cinética molecular, elevando la temperatura del caucho, lo que induce la rotura de los puntos de entrecruzamiento (40). El proceso logra un calentamiento más uniforme que el logrado por los métodos tradicionales de calentamiento, que dependen de la conducción y/o convección (41) (como ocurre en las técnicas termo-mecánicas). Sin embargo, los materiales no polares, como el caucho de los neumáticos, no absorben energía de microondas. Para que un material sea capaz de absorber radiación de microondas es necesario que posea cierta polaridad, ya que el calentamiento se debe principalmente a la rotación del dipolo inducida por las microondas. Es posible inducir el fenómeno con la adición de partículas capaces de absorber la energía, como el negro de carbono. Se sabe que este relleno absorbe la radiación electromagnética a través de un fenómeno conocido como polarización Maxwell Wagner Sillars (42). Cuanto mayor sea la
-

presencia de negro de carbono en el caucho, más intenso y uniforme será el calentamiento. (43,44) Al ser el negro de carbono la carga por excelencia empleada en el neumático, está garantizada la aplicabilidad de la desvulcanización por microondas. Este método permite aplicar grandes cantidades de energía rápida y uniformemente.

- *Ultrasonidos*: Se ha demostrado que la aplicación de ciertos niveles de amplitudes ultrasónicas, combinadas con calor y presión dentro de una extrusora, puede romper de forma eficaz la red de los cauchos entrecruzados (39). Para lograr la desvulcanización selectiva es necesario controlar la amplitud de la onda de ultrasonidos que se aplica. Por encima de un determinado nivel, sumado a la cizalla y a la temperatura, el proceso degrada el material; es por ello que las condiciones deben seleccionarse cuidadosamente (45,46).

Las técnicas físicas, en general, destacan frente al resto por ser procesos en continuo y por la utilización de tecnologías sencillas; por ello resultan atractivos al sector industrial. Sin embargo, como principales desventajas, consumen grandes cantidades de energía.

Técnicas químicas

La desvulcanización química se caracteriza por el uso de agentes químicos que, generalmente, se combinan con temperatura y presión (8,39). La mayoría de estos procesos son discontinuos (en *batch*), en los que los residuos de caucho se mezclan en un reactor con los agentes químicos, a temperatura y presión controladas. Los métodos químicos llegan a ser mucho más selectivos que los anteriores, los físicos. Sin embargo, el hecho de que los procesos sean discontinuos y dañinos para el medioambiente, debido al uso de reactivos y de disolventes, supone un problema importante desde el punto de vista de la industria. Los principales agentes químicos estudiados capaces de producir la desvulcanización del caucho de neumático se describen a continuación.

- *Disulfuros orgánicos y mercaptanos*: En el caso concreto de la vulcanización clásica por azufre, se sabe que los enlaces de azufre sufren reacciones de intercambio con tioles o disulfuro (10,47). Por lo tanto, usando este grupo de compuestos es posible causar la desvulcanización de la red vulcanizada con azufre. El disulfuro de difenilo (DD) es el reactivo más común y por ello, el más estudiado hasta la fecha (8,10,39). Las reacciones
-

químicas que tienen lugar durante la desvulcanización son complejas y no se comprenden por completo. Sin embargo, se han propuesto algunos mecanismos para la desvulcanización con este compuesto (48–51).

- *Otros compuestos orgánicos*: el peróxido de benzoilo, por ejemplo, resultó eficaz para la desvulcanización del NR (52). En ese trabajo se demostró que el tiempo y la concentración del peróxido influyen en gran medida en el proceso, afectando a la eficiencia del proceso.
- *Compuestos inorgánicos*: Por ejemplo, el óxido nitroso se utiliza para la recuperación de cauchos que contienen olefinas (poliisopreno (IR), BR, SBR). Este compuesto inorgánico reacciona con enlaces dobles por reacciones de cicloadición (53), para producir oligómeros de dieno que contienen grupos carbonilos (54). Esto facilita su implementación en todo tipo de redes entrecruzadas, bien sea con azufre, con peróxido o con cualquier otro agente de vulcanización.

Técnicas físico-químicas

La mayoría de las técnicas físicas enumeradas anteriormente pueden combinarse con el uso de un agente químico para aumentar la eficiencia del proceso y superar las ventajas e inconvenientes que presentan los procesos físicos y químicos. En efecto, es posible combinar un proceso de extrusión de doble husillo co-rotante a alta temperatura con el uso de un compuesto de disulfuro, como el DD, para una desvulcanización del caucho (55). También se ha estudiado el uso del microondas en combinación con sales inorgánicas y ácido nítrico (56). Cabe destacar el dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) en combinación con técnicas físicas y/o químicas. Un fluido supercrítico es una sustancia que se encuentra en unas condiciones de presión y temperatura superiores a las de su punto crítico, característico de cada fluido (57,58). En el punto crítico las propiedades de la fase líquida y gaseosa se hacen tan similares como para ser indistinguibles, gran difusividad (propia de los gases) y alta densidad (cercana a la de los líquidos, de 100 a 1000 veces mayores que la de los gases) (59). En estas condiciones los fluidos tienen propiedades de transferencia de materia similares a las de los gases y características de solvatación similares a las de los líquidos (8). Así, su alta densidad los hace capaces de disolver compuestos, y la alta difusividad les permite penetrar en los materiales sólidos. Dadas estas propiedades, el scCO₂ se emplea como medio en procesos de desvulcanización físicos y/o químicos (57,60–62). Este

compuesto hincha el material, permitiendo la penetración de reactivos de desvulcanización y tensando la estructura facilitando su rotura. Cabe destacar las dos combinaciones más relevantes: scCO₂ en combinación con DD y scCO₂ en un proceso de extrusión. En cuanto a la primera, la principal ventaja que supone el empleo de scCO₂ junto con DD es que, al hinchar el material de caucho, el reactivo penetra en el material, facilitando el proceso de desvulcanización (8). Hay que destacar, también, el empleo de scCO₂ en un proceso de extrusión, resultando en un aumento de la eficiencia del proceso. Destacar que la proporción de CO₂ no tiene ningún efecto sobre el grado de desvulcanización, pero influye en las propiedades de flujo y la capacidad de extrusión del caucho (63). Para lograr niveles de desvulcanización exitosos, los parámetros del proceso (temperatura, velocidad, velocidad de avance, etc.) deben ser optimizados (64,65).

De manera alternativa al DD, se puede utilizar el Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (TESPT), compuesto ampliamente empleado como agente de acoplamiento en cauchos (66,67), como agente de desvulcanización. Ghosh y col. (66,68) desvulcanizaron tanto caucho natural (NR) como SBR mediante un proceso que utilizaba TESPT en combinación con un molino de rodillos. En este proceso, debido a las enormes fuerzas mecánicas de cizallamiento se produce la rotura de la red de caucho y simultáneamente la rotura homolítica de los enlaces S-S del TESPT, lo que conduce a la formación de los radicales libres disulfuro (66). Estos radicales libres del TESPT son muy reactivos debido a la presencia de electrones no apareados, y se combinan fácilmente con la estructura polimérica rota, lo que da lugar a una disminución de la densidad de los enlaces cruzados y a un aumento de la densidad molecular (66,68).

Los procesos físico-químicos resultan, actualmente, la opción más atractiva para el sector industrial. La combinación de técnica físicas y químicas deriva en procesos fácilmente escalables y la selectividad del proceso se ve aumentada, gracias al empleo de agentes de desvulcanización.

Técnicas biológicas

En cuanto a los procesos de desvulcanización biológicos, estos emplean determinados tipos de microorganismos capaces de degradar los enlaces del caucho vulcanizado con azufre (69). Los procesos biológicos presentan la enorme ventaja de ser totalmente selectivos, causando la rotura de los puentes

sulfuro en exclusiva y dejando intactas las cadenas poliméricas. Además, el gasto energético es bajo, sin desprendimiento de sustancias nociva (70). Sin embargo, presentan importantes limitaciones: los microorganismos son sensibles a los aditivos de los productos de caucho, muriendo en presencia de estos; la desvulcanización tiene lugar sólo en la superficie; el porcentaje de material desvulcanizado es bajo y requiere de un largo tiempo de procesamiento (de días a meses), lo que limita su extrapolación a la industria (8,39).

La Tabla 1.4 resume las técnicas de desvulcanización anteriormente descritas. Numerosas empresas, como Valoriza (España) o Aliapur (Francia), han desarrollado plantas de separación, molienda y posterior desvulcanizado del caucho, las cuales se encuentran activas hoy en día.

1.2.3. Uso del caucho de neumático desvulcanizado

En lo referente al aprovechamiento del caucho de neumático, existe la necesidad de incrementar la cantidad aprovechada, mediante el desarrollo de nuevos procesos y su industrialización y el descubrimiento de nuevos campos de aplicación, así como de agregar valor al mismo. El principal reto actual, por tanto, está relacionado con la mejora de la eficiencia de las tecnologías de desvulcanización mencionadas y la transformación del caucho de neumático en una materia prima secundaria y en productos de alto valor añadido.

En consonancia con este objetivo, se han llevado a cabo investigaciones en las que, por ejemplo, se han utilizado fibras recicladas procedentes de residuos de neumáticos de automóviles para desarrollar con éxito un aerogel de caucho. Los aerogeles son ideales para muchas aplicaciones de alto valor, como productos farmacéuticos para la administración de medicamentos, filtros para contaminantes y materiales de aislamiento para la construcción (71–73). También se ha descubierto que la pirólisis de neumáticos produce productos de valor añadido como el aceite de pirólisis de neumáticos (TPO) y el carbón vegetal. El TPO puede utilizarse como precursor en la síntesis de nanotubos de carbono, y el carbón vegetal puede convertirse en estructuras de carbono porosas que pueden utilizarse como materiales de adsorción y almacenamiento de energía, como supercondensadores y baterías (71).

Tabla 1.4 Tabla-resumen de las técnicas de desvulcanización del caucho de neumático.

Técnica de desvulcanización	Descripción	Ventajas	Inconvenientes
Física	Aporte energético, generado mediante temperatura y/o cizalla	<ul style="list-style-type: none"> • Empleo de tecnología convencional • Fácilmente adoptable por la industria 	<ul style="list-style-type: none"> • Poco control sobre los fenómenos de desvulcanización y degradación • Alto consumo energético
Química	Empleo de agentes químicos	<ul style="list-style-type: none"> • Control sobre la selectividad del proceso 	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos contaminantes y más costosos económicamente
Físico-química	Combinación de aporte energético y agentes químicos	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor control de la selectividad que los físicos • Mayor facilidad para su industrialización que los químicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Pueden requerir maquinaria específica, lo que puede resultar costoso • Pueden ser contaminantes dado el uso de agentes químicos.
Biológica	Empleo de microorganismos	<ul style="list-style-type: none"> • Selectivos • No contaminantes 	<ul style="list-style-type: none"> • Lejos de ser industrializables

En lo que respecta a la desvulcanización, los productos desvulcanizados son muy diversos y se distinguen principalmente por tener diferentes grados de selectividad y rotura de la red elastomérica. De forma general, el caucho de neumático desvulcanizado es principalmente mezclado con otras matrices poliméricas; con plásticos, para obtener elastómeros termoplásticos (TPE) (74) y con cauchos, para obtener piezas de automoción o como ingrediente secundario para neumáticos (28). A continuación, se aborda el uso del caucho de neumático desvulcanizado junto con matrices elastoméricas.

Caucho de neumático reciclado como aditivo en matrices elastoméricas

El caucho de neumático puede ser aprovechado mediante su incorporación en elastómeros. La cuota de mercado de cauchos natural y sintéticos es extraordinariamente grande; en 2020, por ejemplo, el consumo global fue de ~27 millones de toneladas (75,76). Esto implica que incorporar tan solo 10 partes por cien de caucho (ppc) de este material reciclado en estos polímeros supondría un gran consumo de neumáticos de desecho (77,78).

Cauchos convencionales

El caucho de neumático suele mezclarse con elastómeros como el NR, el SBR, el BR y el caucho acrilonitrilo-butadieno (NBR). Existe especial interés en su incorporación en matrices de tipo SBR y BR, dada su afinidad con los principales componentes de caucho de neumático (78). La incorporación directa de caucho de neumático al compuesto elastomérico deteriora significativamente su comportamiento mecánico en comparación con los materiales vírgenes. El principal problema es la compatibilidad con la matriz. En general, las propiedades del polímero que contiene las partículas de caucho de neumático disminuyen drásticamente al aumentar el contenido, debido a la escasa adhesión interfacial entre los componentes de la mezcla (78–81). Estos compuestos son simplemente una mezcla física de dos polímeros incompatibles, en la que la matriz continua es la principal responsable de las propiedades mecánicas (78). Por lo tanto, la clave para la obtención exitosa de compuestos elastómeros con caucho de neumático con unas propiedades deseables es compatibilizar los componentes de la mezcla.

La compatibilización es esencial para: (i) mejorar la adhesión entre las partículas reduciendo la tensión interfacial, (ii) lograr una dispersión más fina en la matriz y (iii) estabilizar la morfología durante el procesamiento y la vida útil (82). La compatibilización consiste en lograr que las interfaces de las fases sean similares entre sí o proporcionar sitios de interacción específicos entre las fases. La compatibilización se puede llevar a cabo por vía físico-mecánica, química o la combinación de ambas. No obstante, alternativamente al uso de compatibilizantes, la desvulcanización del caucho de neumático mejora su interacción con la matriz elastomérica (78). Por consiguiente, para incorporar caucho de neumático sin comprometer el comportamiento mecánico, se debe mejorar su compatibilidad con la matriz, de lo contrario, la cantidad que puede incorporarse será baja, en torno a 10 ppc (83).

En la Figura 1.15 se ilustra la diferencia en la microestructura de los compuestos cargados con polvo de caucho de neumático (comúnmente denominado GTR de *Ground Tyre Rubber*) y polvo de caucho de neumático desvulcanizado (dGTR) (78). La presencia de cadenas libres en la superficie del dGTR favorece la formación de entrecruzamientos y/o enredos entre el caucho de neumático y la matriz. Esto mejora la adhesión entre ellos, lo que da lugar a una mejor interacción interfacial (78).

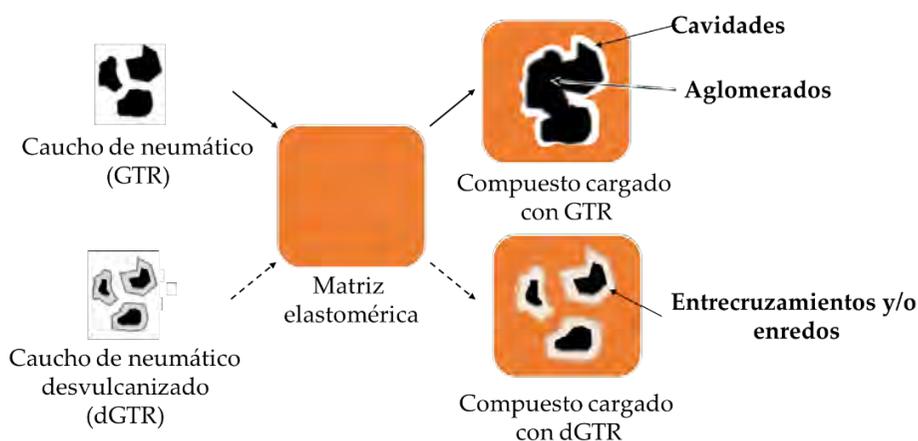


Figura 1.15 Diagrama esquemático que muestra la diferencia en la microestructura de los compuestos elastoméricos con GTR y dGTR.

Se ha observado que las propiedades de tracción dependen del tipo de matriz utilizado en las mezclas. Varios autores han reportado que la incorporación de caucho desvulcanizado en matrices de NR mostró un deterioro de la resistencia a la tracción y del alargamiento a la rotura con el aumento del contenido (84–86). Por el contrario, en otros trabajos se ha observado una mejora de ambas propiedades al incorporarlo a NBR (85,87). Su incorporación en el SBR mostró resultados contradictorios, ya que en algunos trabajos se afirma que se produjo una mejora (88,89) y en otros que se produjo un deterioro (85,90) en el esfuerzo a la tracción y la elongación a la rotura con el aumento del contenido. Por lo general, se puede incorporar hasta un 30 ppc de caucho de neumático desvulcanizado en matrices elastoméricas sin sacrificar sus características básicas (78,91), lo que supone una mejora considerable respecto del producto únicamente molido.

Cauchos autorreparables

Los materiales autorreparables son materiales que, tras sufrir un daño en su estructura, responden desencadenando un mecanismo de reparación. Por tanto, son materiales con la capacidad de recuperar sus propiedades originales después de sufrir un daño (67,92). El trabajo pionero de White y col. (93) demostró los fenómenos básicos de autorreparación en los polímeros. Desde entonces, la investigación centrada en los materiales autorreparables y, especialmente, en los cauchos autorreparables se ha ampliado rápidamente con nuevos conceptos y estrategias.

Los materiales autorreparables se dividen en dos categorías fundamentales, atendiendo a cuál sea el mecanismo de reparación: autorreparación extrínseca, materiales que llevan incorporados partículas discretas (cápsulas o fibras) en la matriz polimérica, las cuales desprenden el compuesto responsable de la reparación del material al producirse el daño, véase Figura 1.16 (a); y autorreparación intrínseca, materiales que poseen enlaces covalentes o no-covalentes que son capaces de re-enlazarse cuando el material ha sufrido un daño, Figura 1.16 (b). En ambos, el daño actúa como desencadenante del proceso de reparación. Este daño, debe causar la rotura de enlaces reversibles o de una segunda fase del material. Tras haberse producido el daño, el mecanismo es activado y comienza su reparación. El tiempo que puede llevar este proceso va desde unos segundos hasta días, dependiendo de cuál sea la cinética del mecanismo de reparación. Tras el proceso de reparación, el material recupera parcial o totalmente sus propiedades originales (94,95). El desarrollo

de los cauchos autorreparables comenzó con el trabajo pionero de Cordier y col. en 2008 (96) y continúa hasta la fecha.

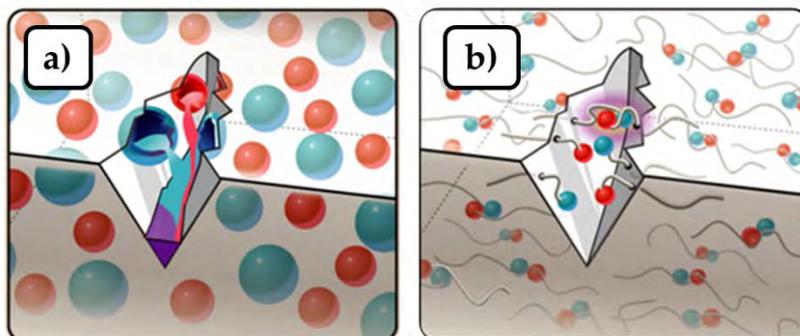


Figura 1.16 Ilustración de la reparación (a) Extrínseca y; (b) Intrínseca (97).

Se ha demostrado que determinados enlaces dinámicos permiten la reparación: enlaces basados en química Diels-Alder (DA); enlaces de Hidrógeno en redes supramoleculares, complejos de coordinación, química basada en el intercambio de enlaces disulfuro, *clusters* ó agregados iónicos en ionómeros, entre otros (10). A pesar de todas las investigaciones llevadas a cabo y de los resultados positivos de las pruebas concepto, los resultados en el campo de los elastómeros autorreparables distan mucho de ser satisfactorios cuando se piensa en extrapolarlos a aplicaciones que cubran necesidades de la vida real. El fenómeno de reparación requiere de movilidad de las cadenas poliméricas y, por lo tanto, alcanzar una buena capacidad de reparación y un buen rendimiento mecánico es un reto (10,67).

La inclusión de cargas reforzantes puede considerarse como una buena estrategia para mejorar el rendimiento mecánico general de los cauchos autorreparables. Sin embargo, es esencial que la carga no comprometa la capacidad de reparación del material. En este sentido, se han considerado diferentes cargas (98). Li y col. emplearon óxido de grafeno (99) como refuerzo de poliuretanos autorreparables basados en la química de Diels-Alder (DA), i.e. reparación intrínseca. Los compuestos obtenidos mostraron un incremento significativo de las propiedades mecánicas y de reparación, gracias a una adecuada dispersión y una buena interacción carga-matriz debido a la existencia de enlaces covalentes (99). Con la incorporación de 0,1 %m/m de óxido de grafeno, el módulo de tracción aumentó de 9,80 MPa a 21,95 MPa y la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura aumentaron un 367% y

210%, respectivamente. Además, los compuestos mostraron una excelente capacidad de reparación de la resistencia a la tracción, con una eficiencia de 78% (99). Sul y col. utilizaron atapulgita (AT) como refuerzo de poliuretanos autorreparables basados en reacciones de intercambio de disulfuros (reparación intrínseca) (100). En este trabajo se observó que cuando el contenido de AT era relativamente bajo, se conseguía su distribución uniforme en la matriz, mientras que se observó una evidente aglomeración al aumentar el contenido de AT. Los resultados del ensayo de tracción mostraron que la incorporación de un 3% de AT mejoraba las propiedades mecánicas. Por otro lado, se observó que la reparación se favorecía cuando se incorporaba un 1% de AT. Los autores indicaron que con la incorporación de un contenido adecuado de AT se lograba mejorar tanto las propiedades mecánicas como la capacidad de reparación (100). Kuang y col. emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) como refuerzo de SBR autorreparables basados en la química de DA (101). El módulo de Young y la tenacidad de los compuestos de caucho se multiplicaron por 2-3 con un 5% de carga. Además, la incorporación de esta carga mejoró la eficiencia de reparación (101). Estos autores han orientado su investigación futura a la mejora de la dispersión y al estudio de otras funcionalidades (fotosensibilidad, repuesta a estímulos eléctricos) (101).

Cabe destacar el uso de caucho de neumático como refuerzo en compuestos elastoméricos. Hernández y col. desarrollaron compuestos de SBR que combinan propiedades de reparación y buenas prestaciones mecánicas gracias al uso de GTR como refuerzo y considerando como mecanismo de reparación el intercambio de enlaces disulfuros (67). Se lograron compuestos autorreparables de SBR cargados con caucho de neumático y en presencia de un agente de acoplamiento, resultando en una mejora significativa de la resistencia mecánica sin una afección adversa en la eficiencia de reparación (67). Nótese la importancia de conseguir una adecuada adhesión interfacial entre el caucho de neumático y la matriz de caucho, debido al uso de un agente de acoplamiento. A diferencia de los compuestos análogos cargados con negro de carbono, las prestaciones mecánicas del caucho autorreparable mejoraron (hasta un 80%) sin afectar negativamente a la eficiencia de reparación (67).

De acuerdo con lo anterior, la compatibilidad entre el caucho de neumático y la matriz elastomérica podría mejorarse mediante la desvulcanización (78), véase Figura 1.15, y con ello, obtener elastómeros autorreparables con un

equilibrio entre capacidad de reparación y comportamiento mecánico. Esto supondría un avance no solo en el reciclaje del caucho de neumático, pudiendo aprovecharlo en un nuevo campo de aplicación con beneficios tanto para el medio ambiente y la economía, sino también como una oportunidad para su valorización, incorporándolo como aditivo funcional en materiales avanzados.

1.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Cano Serrano E, Cerezo García L, Urbina Fraile M. Informe de vigilancia tecnológica: Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso. 2007.
 2. Peláez Arroyave GJ, Velásquez Restrepo SM, Giraldo Vásquez DH. Aplicaciones de caucho reciclado: Una revisión de la literatura. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. 2017 Aug 1;27(2):27–50.
 3. Ganjian E, Khorami M, Maghsoudi AA. Scrap-tyre-rubber replacement for aggregate and filler in concrete. *Construction and Building Materials*. 2009 May;23(5):1828–36.
 4. Pehlken A. The processing of scrap tyres with focus on the comminution technology | Die Aufbereitung von Altreifen unter besonderer Berücksichtigung der Zerkleinerungstechnik. *Aufbereitungs-Technik/Mineral Processing*. 2004;(October).
 5. Shulman VL. Tire Recycling. In: Shulman VL, editor. *Waste*. Elsevier; 2019. p. 489–515.
 6. Saputra R, Walvekar R, Khalid M, Mubarak NM, Sillanpää M. Current progress in waste tire rubber devulcanization. *Chemosphere*. 2021 Feb;265:129033.
 7. Araujo-Morera J, Verdejo R, López-Manchado MA, Hernández Santana M. Sustainable mobility: The route of tires through the circular economy model. *Waste Management*. 2021 May;126:309–22.
 8. Asaro L, Gratton M, Seghar S, Aït Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018 Jun;133:250–62.
-

9. Royo J. Manual de Tecnología del Caucho. 2ª. Consorcio Nacional de Industriales del Caucho;
 10. Imbernon L, Norvez S. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle. *European Polymer Journal*. 2016 Sep;82:347–76.
 11. Labaki M, Jeguirim M. Thermochemical conversion of waste tyres—a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017 Apr 27;24(11):9962–92.
 12. Oboirien BO, North BC. A review of waste tyre gasification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017 Oct;5(5):5169–78.
 13. Williams PT. Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*. 2013 Aug;33(8):1714–28.
 14. Martínez JD, Puy N, Murillo R, García T, Navarro MV, Mastral AM. Waste tyre pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013 Jul;23:179–213.
 15. Shulman VL. Introduction to tyre recycling: Twenty-five years of tyre recycling in the EU. Shulman VL, editor. Brussels: European Tyre Recycling Association (ETRA); 2018.
 16. Jimenez-Espadafor FJ, Becerra Villanueva JA, García MT, Trujillo EC, Blanco AM. Optimal design of acoustic material from tire fluff. *Materials & Design*. 2011 Jun;32(6):3608–16.
 17. Bartl A, Hackl A, Mihalyi B, Wistuba M, Marini I. Recycling of Fibre Materials. *Process Safety and Environmental Protection*. 2005 Jul;83(4):351–8.
 18. Onuaguluchi O, Banthia N. Scrap tire steel fiber as a substitute for commercial steel fiber in cement mortar: Engineering properties and cost-benefit analyses. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018 Jul;134:248–56.
 19. Samarakoon SMSMK, Ruben P, Wie Pedersen J, Evangelista L. Mechanical performance of concrete made of steel fibers from tire waste. *Case Studies in Construction Materials*. 2019 Dec;11:e00259.
-

20. Asaro L, Gratton M, Seghar S, Ait Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018 Jun;133(February):250–62.
 21. Ramarad S, Khalid M, Ratnam CT, Chuah AL, Rashmi W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science*. 2015 Jul;72:100–40.
 22. Hernández Santana M, Huete M, Lameda P, Araujo J, Verdejo R, López-Manchado MA, et al. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *European Polymer Journal*. 2018 Sep;106(April):273–83.
 23. Adhikari J, Das A, Sinha T, Saha P, Kim JK. CHAPTER 1. Grinding of Waste Rubber. In 2018. p. 1–23.
 24. Sienkiewicz M, Kucinska-Lipka J, Janik H, Balas A. Progress in used tyres management in the European Union: A review. *Waste Management*. 2012 Oct;32(10):1742–51.
 25. Zefeng W, Yong K, Zhao W, Yi C. Recycling waste tire rubber by water jet pulverization: powder characteristics and reinforcing performance in natural rubber composites. *Journal of Polymer Engineering*. 2018 Jan 26;38(1):51–62.
 26. D M, Mangaraj D. Rubber Recycling by Blending with Plastics, in: *Rubber Recycling*. De SK, Isayev A, Khait K, editors. Taylor and Francis Group. CRC Press; 2005. chapter7 p.
 27. Nuzaimah M, Sapuan SM, Nadlene R, Jawaid M. Recycling of waste rubber as fillers: A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018 Jun;368:012016.
 28. Shulman VL. Introduction to tyre recycling: Twenty-five years of tyre recycling in the EU. Shulman VL, editor. Brussels, Belgium: European Tyre Recycling Association (ETRA); 2018.
 29. Lo Presti D. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*. 2013 Dec;49:863–81.
-

30. Shu X, Huang B. Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. *Construction and Building Materials*. 2014 Sep;67:217–24.
 31. Utrera-Barrios S, Verdejo R, López-Manchado MA, Hernández Santana M. Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: a review. *Materials Horizons*. 2020;7(11):2882–902.
 32. Moustafa A, ElGawady MA. Mechanical properties of high strength concrete with scrap tire rubber. *Construction and Building Materials*. 2015 Sep;93:249–56.
 33. Sousa SPB, Ribeiro MCS, Cruz EM, Barrera GM, Ferreira AJM. Mechanical behaviour analysis of polyester polymer mortars reinforced with tire rubber fibres. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. 2017 Jan;29(1):e162–6.
 34. Shu X, Huang B. Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. *Construction and Building Materials*. 2014 Sep;67:217–24.
 35. Real Academia Española: *Diccionario de la lengua española*, 23.^a ed.
 36. Royo J. *Manual de Tecnología del Caucho*. Consorcio Nacional de Caucho, editor. 1989.
 37. Markl E, Lackner M. Devulcanization Technologies for Recycling of Tire-Derived Rubber: A Review. *Materials*. 2020 Mar 10;13(5):1246.
 38. Seghar S, Asaro L, Rolland-Monnet M, Aït Hocine N. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resources, Conservation and Recycling*. 2019 May;144:180–6.
 39. Saputra R, Walvekar R, Khalid M, Mubarak NM, Sillanpää M. Current progress in waste tire rubber devulcanization. *Chemosphere*. 2021 Feb;265:129033.
 40. Seghar S, Asaro L, Aït Hocine N. Experimental Validation of the Horikx Theory to be Used in the Rubber Devulcanization Analysis. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019 Oct 13;27(10):2318–23.
-

41. de Sousa FDB, Scuracchio CH, Hu GH, Hoppe S. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. *Polymer Degradation and Stability*. 2017 Apr;138:169–81.
 42. Pistor V, Scuracchio CH, Oliveira PJ, Fiorio R, Zattera AJ. Devulcanization of ethylene-propylene-diene polymer residues by microwave-Influence of the presence of paraffinic oil. *Polymer Engineering & Science*. 2011 Apr;51(4):697–703.
 43. Colom X, Faliq A, Formela K, Cañavate J. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. *Polymer Testing*. 2016 Jul;52:200–8.
 44. Colom X, Marín-Genescà M, Mujal R, Formela K, Cañavate J. Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time. *Journal of Composite Materials*. 2018 Sep 1;52(22):3099–108.
 45. Isayev AI, Liang T, Lewis TM. Effect Of Particle Size On Ultrasonic Devulcanization Of Tire Rubber In Twin-Screw Extruder. *Rubber Chemistry and Technology*. 2014 Mar 1;87(1):86–102.
 46. Mangili I, Lasagni M, Huang K, Isayev AI. Modeling and optimization of ultrasonic devulcanization using the response surface methodology based on central composite face-centered design. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2015 May;144:1–10.
 47. Tobolsky A v., MacKnight WJ, Takahashi M. Relaxation of Disulfide and Tetrasulfide Polymers. *The Journal of Physical Chemistry*. 1964 Apr 1;68(4):787–90.
 48. Anu Mary J, Benny G, Madhusoodanan KN, Rosamma A. The current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: devulcanization. *Rubber Sci*. 2016;29:62–100.
 49. Liu Z, Li X, Xu X, Wang X, Dong C, Liu F, et al. Devulcanization of waste tread rubber in supercritical carbon dioxide: Operating parameters and product characterization. *Polymer Degradation and Stability*. 2015 Sep;119:198–207.
-

50. Mangili I, Collina E, Anzano M, Pitea D, Lasagni M. Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material. *Polymer Degradation and Stability*. 2014 Apr;102:15–24.
 51. Kojima M, Ogawa K, Mizushima H, Tosaka M, Kohjiya S, Ikeda Y. Devulcanization of Sulfur-Cured Isoprene Rubber in Supercritical Carbon Dioxide. *Rubber Chemistry and Technology*. 2003 Sep 1;76(4):957–68.
 52. Rooj S, Basak GC, Maji PK, Bhowmick AK. New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber. *Journal of Polymers and the Environment*. 2011 Jun 20;19(2):382–90.
 53. Dubkov KA, Semikolenov S v., Ivanov DP, Babushkin DE, Voronchikhin VD. Scrap tyre rubber depolymerization by nitrous oxide: products and mechanism of reaction. *Iranian Polymer Journal*. 2014 Nov 10;23(11):881–90.
 54. Dubkov KA, Semikolenov SV, Ivanov DP, Babushkin DE, Panov GI, Parmon VN. Reclamation of waste tyre rubber with nitrous oxide. *Polymer Degradation and Stability*. 2012 Jul;97(7):1123–30.
 55. Yazdani H, Ghasemi I, Karrabi M, Azizi H, Bakhshandeh GR. Continuous devulcanization of waste tires by using a Co-rotating twin screw extruder: Effects of screw configuration, temperature profile, and devulcanization agent concentration. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2013 Mar;19(1):65–72.
 56. Paulo GD, Hirayama D, Saron C. Microwave Devulcanization of Waste Rubber with Inorganic Salts and Nitric Acid. *Advanced Materials Research*. 2011 Dec;418–420:1072–5.
 57. Mangili I, Collina E, Anzano M, Pitea D, Lasagni M. Characterization and supercritical CO₂ devulcanization of cryo-ground tire rubber: Influence of devulcanization process on reclaimed material. *Polymer Degradation and Stability*. 2014 Apr;102:15–24.
-

58. Gumede JI, Hlangothi BG, Woolard CD, Hlangothi SP. Organic chemical devulcanization of rubber vulcanizates in supercritical carbon dioxide and associated less eco-unfriendly approaches: A review. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*. 2021 Apr 8;0734242X2110085.
 59. Cabeza LF, de Gracia A, Fernández AI, Farid MM. Supercritical CO₂ as heat transfer fluid: A review. *Applied Thermal Engineering*. 2017 Oct;125:799–810.
 60. Chittella H, Yoon LW, Ramarad S, Lai ZW. Rubber waste management: A review on methods, mechanism, and prospects. *Polymer Degradation and Stability*. 2021 Dec;194:109761.
 61. Formela K. Sustainable development of waste tires recycling technologies – recent advances, challenges and future trends. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2021 Jul;4(3):209–22.
 62. Markl E, Lackner M. Devulcanization Technologies for Recycling of Tire-Derived Rubber: A Review. *Materials*. 2020 Mar 10;13(5):1246.
 63. Zhang Q, Tzoganakis C. Devulcanization of recycled tire rubber using supercritical carbon dioxide. *Plastics Helping Grow A Greener Environment*. *Plastics Helping Grow A Greener Environment, GPEC*. 2004;
 64. Meysami M, Tzoganakis C, Mutyala P, Zhu SH, Bulsari M. Devulcanization of Scrap Tire Rubber with Supercritical CO₂: A Study of the Effects of Process Parameters on the Properties of Devulcanized Rubber. *International Polymer Processing*. 2017 May 28;32(2):183–93.
 65. Shi J, Jiang K, Ren D, Zou H, Wang Y, Lv X, et al. Structure and performance of reclaimed rubber obtained by different methods. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013 Aug 5;129(3):999–1007.
 66. Ghosh J, Ghorai S, Bhunia S, Roy M, De D. The role of devulcanizing agent for mechanochemical devulcanization of styrene butadiene rubber vulcanizate. *Polymer Engineering & Science*. 2018 Jan;58(1):74–85.
-

67. Hernández Santana M, Huete M, Lameda P, Araujo J, Verdejo R, López-Manchado MA. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *European Polymer Journal*. 2018 Sep;106:273–83.
 68. Ghorai S, Mondal D, Hait S, Ghosh AK, Wiessner S, Das A, et al. Devulcanization of Waste Rubber and Generation of Active Sites for Silica Reinforcement. *ACS Omega*. 2019 Oct 29;4(18):17623–33.
 69. Swapna V, Stephen R. Recycling of Rubber. *Recycling of Polymers*. 2016;141–61.
 70. Abraham E, Cherian BM, Elbi PA, Pothen LA, Thomas S. Recent advances in the recycling of rubber waste. In: A. Fainleib O. Grigoryeva, editor. *Recent Developments in Polymer Recycling*. Kerala, India: Transworld Research Network; 2011. p. 47–100.
 71. Thai QB, Chong RO, Nguyen PTT, Le DK, Le PK, Phan-Thien N, et al. Recycling of waste tire fibers into advanced aerogels for thermal insulation and sound absorption applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020 Oct;8(5):104279.
 72. Ba Thai Q, Ee Siang T, Khac Le D, Shah WA, Phan-Thien N, Duong HM. Advanced fabrication and multi-properties of rubber aerogels from car tire waste. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2019 Sep;577:702–8.
 73. Thai QB, Le DK, Do NHN, Le PK, Phan-Thien N, Wee CY, et al. Advanced aerogels from waste tire fibers for oil spill-cleaning applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020 Aug;8(4):104016.
 74. Sripornsawat B, Saiwari S, Pichaiyut S, Nakason C. Influence of ground tire rubber devulcanization conditions on properties of its thermoplastic vulcanizate blends with copolyester. *European Polymer Journal*. 2016 Dec;85:279–97.
 75. World Rubber Production, Consumption and Trade. Malaysian Rubber Council.
-

76. Consumption of natural and synthetic rubber worldwide from 1990 to 2020. Statista. 2022.
 77. Karger-Kocsis J, Mészáros L, Bárány T. Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*. 2013 Jan 6;48(1):1–38.
 78. Ramarad S, Khalid M, Ratnam CT, Chuah AL, Rashmi W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science*. 2015 Jul;72:100–40.
 79. Sakinah ZAA, Ratnam CT, Chuah AL, Yaw TCS. Effect of Mixing Conditions on the Tensile Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Waste Tire Dust (EVA/WTD) Blend. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2009 Oct 23;48(11):1139–42.
 80. Shanmugharaj AM, Kim JK, Ryu SH. UV surface modification of waste tire powder: Characterization and its influence on the properties of polypropylene/waste powder composites. *Polymer Testing*. 2005 Sep;24(6):739–45.
 81. Ismail H, Awang M, Hazizan MA. Effect of Waste Tire Dust (WTD) Size on the Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Waste Tire Dust (PP/WTD) Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2006 May;45(4):463–8.
 82. Mangaraj D. Role of Compatibilization in Recycling Rubber Waste by Blending with Plastics. *Rubber Chemistry and Technology*. 2005 Jul 1;78(3):536–47.
 83. Karger-Kocsis J, Mészáros L, Bárány T. Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*. 2013 Jan 6;48(1):1–38.
 84. Sreeja TD, Kutty SKN. Cure Characteristics And Mechanical Properties Of Natural Rubber/Reclaimed Rubber Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2000 May 16;39(3):501–12.
 85. Yehia AA, Ismail MN, Hefny YA, Abdel-Bary EM, Mull MA. Mechano-Chemical Reclamation of Waste Rubber Powder and Its Effect on the
-

- performance of NR and SBR Vulcanizates. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2004 Apr 26;36(2):109–23.
86. Zhang X, Lu C, Liang M. Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *Journal of Polymer Research*. 2009 Jul 18;16(4):411–9.
87. Nelson PA, Kutty SKN. Studies on Maleic Anhydride Grafted Reclaimed Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2003 Aug 1;19(3):171–88.
88. Li Y, Zhao S, Wang Y. Microbial Desulfurization of Ground Tire Rubber by *Sphingomonas* sp.: A Novel Technology for Crumb Rubber Composites. *Journal of Polymers and the Environment*. 2012 Jun 29;20(2):372–80.
89. Sreeja TD, Kutty SKN. Styrene butadiene rubber/reclaimed rubber blends. *International Journal of Polymeric Materials*. 2003 Jan;52(7):599–609.
90. Han SC, Han MH. Fracture behavior of NR and SBR vulcanizates filled with ground rubber having uniform particle size. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002 Sep 19;85(12):2491–500.
91. Yehia AA, Ismail MN, Hefny YA, Abdel-Bary EM, Mull MA. Mechano-Chemical Reclamation of Waste Rubber Powder and Its Effect on the performance of NR and SBR Vulcanizates. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2004 Apr 26;36(2):109–23.
92. Wool RP. Self-healing materials: a review. *Soft Matter*. 2008;4(3):400.
93. White SR, Sottos NR, Geubelle PH, Moore JS, Kessler MR, Sriram SR, et al. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*. 2001 Feb 15;409(6822):794–7.
94. Keller M, Crall M. Self-Healing Composite Materials. *Comprehensive Composite Materials II*. 2017;431–53.
95. Sandmann B, Bode S, Hager MD, Schubert US. Metallopolymers as an Emerging Class of Self-Healing Materials. In 2013. p. 239–57.
-

96. Cordier P, Tournilhac F, Soulié-Ziakovic C, Leibler L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*. 2008 Feb;451(7181):977–80.
 97. Blaiszik BJ, Kramer SLB, Olugebefola SC, Moore JS, Sottos NR, White SR. Self-Healing Polymers and Composites. *Annual Review of Materials Research*. 2010 Jun 1;40(1):179–211.
 98. Hernández M, Bernal MM, Grande AM, Zhong N, van der Zwaag S, García SJ. Effect of graphene content on the restoration of mechanical, electrical and thermal functionalities of a self-healing natural rubber. *Smart Materials and Structures*. 2017 Aug 1;26(8):085010.
 99. Li J, Zhang G, Deng L, Zhao S, Gao Y, Jiang K, et al. In situ polymerization of mechanically reinforced, thermally healable graphene oxide/polyurethane composites based on Diels–Alder chemistry. *J Mater Chem A*. 2014;2(48):20642–9.
 100. Xu Y, Chen D. Self-healing polyurethane/attapulgitite nanocomposites based on disulfide bonds and shape memory effect. *Materials Chemistry and Physics*. 2017 Jul;195:40–8.
 101. Kuang X, Liu G, Dong X, Wang D. Enhancement of Mechanical and Self-Healing Performance in Multiwall Carbon Nanotube/Rubber Composites via Diels-Alder Bonding. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2016 May;301(5):535–41.
-

Capítulo 2

Materiales y métodos

Contenido

2.1. Materiales	52
2.1.1. Caucho de neumático fuera de uso.....	52
2.1.2. Caucho estireno-butadieno (SBR)	53
2.1.3. Aditivos de vulcanización	54
2.2. Proceso de desvulcanización	54
2.2.1. Técnicas físicas.....	54
2.2.2. Técnicas químicas	57
2.3. Obtención de los compuestos de SBR.....	57
2.3.1. Formulación.....	57
2.3.2. Mezclado	57
2.3.3. Vulcanización	58
2.4. Técnicas experimentales.....	59
2.4.1. Propiedades físico-químicas	59
2.4.2. Propiedades mecánicas	66
2.5. Bibliografía	67

2.1. MATERIALES

2.1.1. Caucho de neumático fuera de uso

El aprovechamiento del neumático comienza con la separación de las fracciones de caucho, metal y textiles. De las tres, la fracción mayoritaria (~80%) y en la que se enfoca este trabajo de investigación, es la de caucho (1).

El caucho de neumático fuera de uso se compone principalmente de caucho vulcanizado y varias cargas de refuerzo (negro de carbono, sílice). La matriz de caucho es principalmente una mezcla de caucho natural (NR) y cauchos sintéticos, cuya proporción varía según el tipo de vehículo, véase la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición media, en porcentaje en peso, del caucho de neumático según el tipo de vehículo. (2–4)

Materiales	Caucho de neumáticos de coche	Caucho de neumáticos de camión
Caucho natural	25 %	35 %
Cauchos sintéticos	32 %	25 %
Negro de carbono	33 %	30 %
Sílice	5 %	6 %
Aditivos (antioxidantes, agentes de curado)	5%	4%

El reciclaje del caucho de neumático continúa con los procesos de trituración y molienda, que pueden ser llevados a cabo mediante diferentes tecnologías (mecánica, criogénica o por chorro de agua) y que dan lugar a productos con diferentes tamaños de partícula, como se detalló en el Capítulo 1.

En esta investigación se seleccionó caucho de neumático de camión molido mediante dos tecnologías de molienda diferentes, molienda criogénica (Crio) y por chorro de agua (o water jet) (WJ), en forma de gránulos y de polvo. El material molido criogénicamente fue suministrado por la compañía Lehigh Technologies y el obtenido mediante la molienda por chorro de agua por Rubber Jet. La Tabla 2.2 agrupa la información suministrada por los proveedores sobre la composición y el tamaño de partícula. En el Capítulo 3 se da información más detallada sobre las características de estos productos.

Tabla 2.2 Composición y tamaño de partícula del caucho de neumático.

	Granulado		Polvo	
	Crio	WJ	Crio	WJ
Caucho	-	59,0 %	57,3 %	57,4 %
Negro de carbono	-	30,7 %	30,7 %	29,9 %
Tamaño de partícula	4 – 2 mm	4 – 3 mm	<4 mm	<4 mm

2.1.2. Caucho estireno-butadieno (SBR)

El SBR es un caucho sintético que se produce por copolimerización de monómeros de estireno y butadieno, véase la Figura 2.1.



Figura 2.1 Estructura de las unidades estireno y butadieno y del caucho estireno-butadieno (SBR).

La matriz elastomérica utilizada en este estudio fue un SBR comercial (Buna® SE 1502 H), suministrada por Arlanxeo. Según la información facilitada por el proveedor, este elastómero es un SBR en emulsión (E-SBR), que se produce mediante una polimerización en emulsión en frío. Esta técnica consiste en añadir al agua jabones, que actúan de emulsionantes, después, el butadieno y el estireno se emulsionan por agitación en el medio acuoso, y seguidamente se adicionan los catalizadores de polimerización. El producto de reacción es un látex, es decir una dispersión del polímero de estireno-butadieno en forma de gotitas microscópicas en un medio acuoso. Al látex se le añade un antioxidante, se coagula por adición de salmuera y sulfato de aluminio o de ácido sulfúrico, se seca, se comprime y se embala (5). Las propiedades del SBR utilizado, indicadas por el proveedor, se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Propiedades, indicadas por el proveedor, del SBR comercial.

Propiedad	Valor	Método de ensayo
Volátiles	max. 0,5 % m/m	ASTM D 5668
Viscosidad Mooney ML (1+4) 100 °C	53 MU	ASTM D 1646
Jabón libre	max. 0,5 % m/m	ASTM D5774
Ácidos orgánicos	6,0 % m/m	ASTM D5774
Estireno enlazado	23,5 % m/m	ASTM D 5775
Densidad	0,94 g/cm ³	ASTM D 297

2.1.3. Aditivos de vulcanización

Los ingredientes utilizados como aditivos de vulcanización en los compuestos SBR se enumeran en la Tabla 2.4, indicando la función de cada uno de ellos (6).

2.2. PROCESO DE DESVULCANIZACIÓN

Para la desvulcanización del caucho de neumático en forma de polvo (GTR) se emplearon técnicas físicas y químicas.

2.2.1. Técnicas físicas

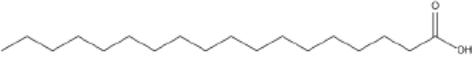
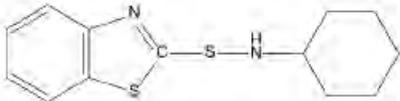
En los procesos físicos, el GTR se desvulcaniza con la ayuda de energía externa. En estos procesos, por tanto, la red entrecruzada de caucho se rompe en presencia de diferentes fuentes de energía (7,8). Se seleccionaron dos procesos de desvulcanización físicos basados en principios diferentes: desvulcanización termo-mecánica y por microondas.

Desvulcanización termo-mecánica

En el proceso termo-mecánico (TM), el caucho se somete a una alta tensión de cizallamiento a una temperatura determinada, alcanzada por el aporte de calor externo y/o por la fricción entre las partículas de caucho (9).

El proceso de desvulcanización TM se llevó a cabo en un mezclador interno (Haake, modelo Rheomix 3000p), usando rotores tipo Banbury, véase la Figura 2.2. Mediante este proceso se obtuvieron diversos productos desvulcanizados

Tabla 2.4 Aditivos de vulcanización utilizados en los compuestos de SBR.

Aditivo	Estructura	Función	Proveedor
Óxido de Zinc (ZnO)	ZnO	Activador	Sigma Aldrich
Ácido esteárico (SA)		Activador	Sigma Aldrich
N-ciclohexil-2- benzotiazol sulfonamida (CBS)		Acelerante	Sigma Aldrich
Azufre (S)	S ₈	Agente de vulcanización	Sigma Aldrich

en un rango de temperaturas entre temperatura ambiente y 240 °C, a una velocidad de giro de los rotores de 80 rpm y un volumen de llenado del 70 %.



Figura 2.2 Fotografías de (izquierda) mezclador interno y (derecha) rotores tipo Banbury utilizados para la desvulcanización TM del GTR.

Desvulcanización por microondas

En la desvulcanización por microondas el calentamiento del caucho de neumático se logra mediante la irradiación con microondas (energía electromagnética) (10). En el Capítulo 3 se profundiza sobre este método de desvulcanización.

El proceso de desvulcanización por radiación microondas se efectuó en un horno microondas doméstico modificado (Bluesky, modelo BMO17Z-13). Al microondas se le incorporó un agitador, de polipropileno, para asegurar la exposición uniforme del material a la radiación. La Figura 2.3 muestra una fotografía del horno microondas empleado. Se utilizaron 30 g de muestra. La desvulcanización se realizó a 700 W y una velocidad de agitación de 80 rpm, con un tiempo de exposición de 6 min.



Figura 2.3 Fotografía del horno microondas modificado utilizado para desvulcanizar el material.

2.2.2. Técnicas químicas

Los procesos químicos se caracterizan por el empleo de agentes químicos, que generalmente se combinan con energía térmica y mecánica para acelerar el proceso (1,8).

Desvulcanización mecano-química

Como agente de desvulcanización se utilizó Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (TESPT) (Sigma Aldrich), siguiendo procedimientos previamente reportados en la bibliografía (11–13). El GTR se mezcló extensamente con TESPT en una proporción de 6 mL de TESPT/100 g de GTR y posteriormente se dejó en reposo durante 24 h antes de la desvulcanización, para asegurar la adecuada incorporación (permeación) del agente en el GTR. A continuación, la mezcla se transfirió a un mezclador interno (Haake, modelo Rheomix 3000p) utilizando rotores tipo Banbury y un volumen de llenado del 70 %. El equipo estaba a temperatura ambiente al comienzo, el tiempo de proceso fue de 40 min. La temperatura media del material durante el proceso fue de 67 °C.

2.3. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE SBR

Los compuestos de SBR se prepararon siguiendo tres etapas: formulación, mezclado y vulcanización.

2.3.1. Formulación

Las formulaciones utilizadas se especificarán en los capítulos correspondientes. Los ingredientes se expresan siempre en "ppc", partes por cien partes de caucho.

2.3.2. Mezclado

Los compuestos de caucho se mezclaron en un molino abierto de rodillos (Comerio Ercole, modelo MGN-300S), que se muestra en la Figura 2.4, con cilindros de 15 cm de diámetro y 30 cm de longitud, utilizando una relación de velocidad del rotor de 1:1,5 a temperatura ambiente. Los cilindros se mantuvieron fríos, utilizando un sistema de refrigeración por agua, durante el proceso de mezclado para evitar cualquier vulcanización prematura del

compuesto de caucho. El tiempo de mezclado se mantuvo constante para todos los compuestos (~20 min). Los ingredientes se añadieron secuencialmente en este orden: 1) caucho, 2) activadores, 3) acelerante, 4) cargas y 5) agente de vulcanización.



Figura 2.4 Rodillo de molinos utilizado para el mezclado de los ingredientes de los compuestos de caucho

2.3.3. Vulcanización

La reacción de vulcanización se llevó a cabo en una prensa hidráulica calentada eléctricamente (Gumix), que se muestra en la Figura 2.5 , a 160 °C con una presión de 200 bar. El tiempo de vulcanización se determinó para cada formulación a partir de los valores t_{90} , tiempo correspondiente al 90 % del par máximo (MH), según las curvas de curado. Se utilizaron moldes de acero para la vulcanización de los compuestos de caucho.



Figura 2.5 Fotografías de (izquierda) prensa hidráulica y; (derecha) molde utilizado para vulcanizar los compuestos.

2.4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.4.1. Propiedades físico-químicas

Fracción sol

Un caucho vulcanizado puede dividirse en dos fracciones, una fracción gel (g) y una fracción sol (s) según se indica en la Figura 2.6.

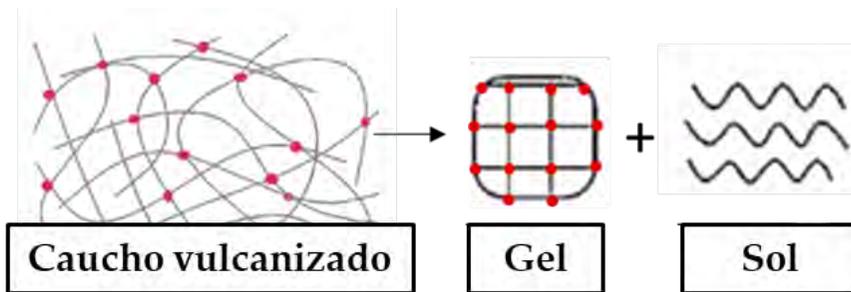


Figura 2.6 Representación esquemática de las fracciones gel y sol de las que se compone un caucho vulcanizado.

En los cauchos, en general, la fracción gel está constituida por las cadenas poliméricas entrecruzadas que no pueden ser disueltas por un disolvente. La fracción sol, en cambio, está formada por cadenas poliméricas libres que no están enlazadas a la red y aditivos de vulcanización sin reaccionar que pueden ser extraídos en un disolvente (14). La desvulcanización del caucho debería conducir a un aumento de la fracción sol ya que durante este proceso ocurre la liberación de las cadenas poliméricas de la red entrecruzada y/o la rotura de las cadenas poliméricas en moléculas de menor tamaño, que pasan a formar parte de la fracción sol.

Para la determinación de la fracción sol se pesaron aproximadamente 5 g de muestra que fueron extraídos mediante extracción Soxhlet, véase Figura 2.7. En primer lugar, la muestra fue extraída en acetona durante 24 h, y posteriormente en tolueno durante 72 h. Tras la extracción, la muestra se secó a 45 °C hasta alcanzar un peso constante. La fracción sol se calculó con la ecuación (3.1).

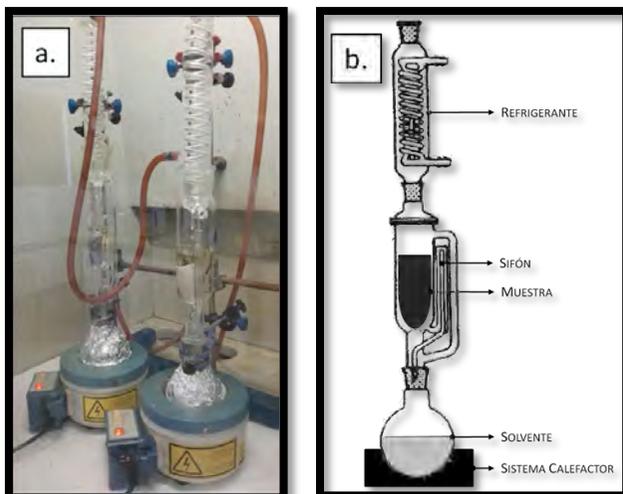


Figura 2.7 (a) Fotografía del montaje utilizado para la determinación de la fracción sol y; (b) Representación esquemática del sistema de extracción Soxhlet.

$$Sol (\%) = \left(1 - \frac{Peso_{gel}}{Peso_{inicial}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Para el caso particular del caucho de neumático, la fracción sol en acetona contiene sustancias polares de bajo peso molecular como azufre sin reaccionar, plastificantes, aceites minerales o ceras, antioxidantes y acelerantes orgánicos, así como los productos de menor peso molecular debido a la rotura de las cadenas poliméricas (15–17). El extracto en tolueno contiene componentes apolares de mayor peso molecular, principalmente residuos de aceites y las cadenas libres de polímero (15,18).

Densidad de entrecruzamiento

La densidad de entrecruzamiento (ν), por unidad de masa, se define como el número de moles de enlaces de entrecruzamiento por unidad de masa de caucho. Se determinó a través del método de hinchamiento. Para cada muestra, se pesaron ($\sim 0,2$ g) y se sumergieron en tolueno a temperatura ambiente cinco muestras durante 72 h. Las muestras en polvo fueron analizadas sin ningún procesamiento adicional con el fin de evitar posibles alteraciones de la densidad de entrecruzamiento (19). Transcurrido el tiempo, las muestras hinchadas se sacaron del disolvente, se eliminó cuidadosamente el exceso de disolvente y se pesaron. Finalmente, las muestras se secaron a 45 °C hasta

alcanzar un peso constante (~48 h). La densidad de reticulación se calculó mediante la ecuación de Flory-Rehner (20), considerando los enlaces de entrecruzamiento tetra-funcionales:

$$v = -\frac{1}{2 \cdot \rho_r \cdot V_s} \cdot \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2}{V_r^{1/3} - V_r/2} \quad (3.2)$$

donde v es la densidad de entrecruzamiento por unidad de masa de la muestra elastomérica (mol/g), χ es el parámetro de interacción Flory-Huggins (0,39 para el tolueno y el caucho natural (NR), ya que el NR es el caucho mayoritario en los neumáticos de camión), ρ_r es la densidad del material (determinada por el método hidrostático de acuerdo con la norma ISO 2781) y V_s es el volumen molar del tolueno (106,2 cm³/mol). V_r es la fracción en volumen del caucho de la muestra en la fase de gel hinchado, calculada según la ecuación (3.3) (18,19):

$$V_r = \frac{W_d/\rho_r}{W_d/\rho_r + W_t/\rho_s} \quad (3.3)$$

donde W_d y W_t son el peso de la muestra seca e hinchada en tolueno respectivamente. W_t se calcula como la diferencia de peso entre la muestra hinchada y seca. Por último, ρ_s es la densidad del disolvente (0,87 g/cm³ para el tolueno).

En los compuestos elastoméricos cargados con caucho de neumático, la presencia de cargas, principalmente negro de carbono, restringe el hinchamiento del caucho, lo que da lugar a un error de la fracción en volumen del caucho, V_r . Debe calcularse, por tanto, la fracción real (V_{r0}) mediante la ecuación propuesta por Kraus (21):

$$\frac{V_{r0}}{V_r} = 1 - \frac{\phi \left[3c \left(1 - v_{r0}^{1/3} \right) + V_{r0} - 1 \right]}{1 - \phi} \quad (3.4)$$

donde c es un parámetro de correlación (-) que depende únicamente del tipo de negro de carbono. Se ha utilizado un valor de $c=1,17$ para el caucho de neumáticos de camión (18,19). ϕ es la fracción en volumen del negro de carbono en la muestra seca, tras su hinchamiento, y se calculó mediante la ecuación:

$$\phi = \frac{W_{CB}/\rho_{CB}}{W_{CB}/\rho_{CB} + W_{Polímero}/\rho_{Polímero}} \quad (3.5)$$

donde V_{CB} y V_{Total} son volumen del negro de carbono y el volumen del compuesto respectivamente. W_{CB} y ρ_{CB} son el peso y la densidad del negro de carbono respectivamente. Según la bibliografía, se asumió una densidad del negro de carbono de 1,85 g/cm³ (18,19). $W_{Polímero}$ y $\rho_{Polímero}$ son el peso y la densidad del polímero respectivamente. La fracción en volumen del caucho de la muestra hinchada (V_r) se calculó, en este caso, según la ecuación:

$$V_r = \frac{V_{polímero}}{V_{Total}} (Hinchado) = \frac{(W_d - W_c)/\rho_{Polímero}}{(W_d - W_c)/\rho_{Polímero} + W_t/\rho_{Toluene}} \quad (3.6)$$

donde $V_{polímero}$ y V_{Total} son los volúmenes de polímero y total en el estado hinchado. W_d , W_c y W_t son el peso de la muestra seca, del negro de carbono y del tolueno absorbido durante el hinchamiento, respectivamente. W_d se determinó directamente pesando la muestra seca. W_t es la diferencia de peso entre la muestra hinchada y la seca. Por último, W_c se determinó según la ecuación:

$$W_c = W_{muestra} * w_{CB} \quad (3.7)$$

donde $W_{muestra}$ es el peso de la muestra y w_{CB} es la fracción en masa del negro de carbono en la muestra, que fue determinada mediante TGA.

Gráficos de Horikx

M. M. Horikx estableció una relación entre la fracción sol y la disminución de la densidad de entrecruzamiento, como resultado de la rotura de la cadena principal o de la rotura de los enlaces de entrecruzamiento (22). La aplicación del planteamiento de Horikx para evaluar la desvulcanización fue verificada experimentalmente por Verbruggen (23) y Seghar (24) de diferentes maneras.

Según Horikx, cuando sólo se produce la rotura de las cadenas poliméricas, la disminución relativa de la densidad de entrecruzamiento ($1 - v_f/v_i$) viene dada por la ecuación:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{(1 - \sqrt{s_f})^2}{(1 - \sqrt{s_i})^2} \quad (3.8)$$

donde v_i es la densidad de entrecruzamiento del vulcanizado no tratado, v_f la densidad de entrecruzamiento del vulcanizado después del tratamiento, s_i la fracción soluble del vulcanizado no tratado y s_f la fracción soluble después del tratamiento.

Por otro lado, cuando sólo ocurre la rotura de los enlaces de entrecruzamiento, la fracción sol está relacionada con la disminución relativa de la densidad de red $(1 - v_f/v_i)$ mediante la ecuación:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{\gamma_f(1 - \sqrt{s_f})^2}{\gamma_i(1 - \sqrt{s_i})^2} \quad (3.9)$$

donde los nuevos parámetros γ_i y γ_f son los números medios de unidades de entrecruzamiento por cadena, antes y después del tratamiento respectivamente.

Los gráficos de Horikx son una representación de s_f en función de la disminución relativa de la densidad de entrecruzamiento, definida como:

$$\text{Disminución densidad entrecruzamiento} = 1 - \frac{v_f}{v_i} \quad (3.10)$$

Los gráficos de Horikx se componen de dos curvas teóricas y de puntos experimentales. Las curvas teóricas se dibujan utilizando las ecuaciones (3.8) y (3.9). Para ello, la fracción soluble inicial s_i , se determina experimentalmente, s_f varía entre s_i y 1, y los índices de entrecruzamiento γ_i y γ_f se calculan a partir de la fracción sol mediante la ecuación (3.11), según lo establecido por Verbruggen y col. (23).

$$s = \frac{(2 + \gamma) - (\gamma^2 + 4\gamma)^{1/2}}{2\gamma} \quad (3.11)$$

A continuación, se representan los valores de los vulcanizados tratados en el gráfico y se evalúa su posición respecto a las curvas teóricas.

A partir de los gráficos de Horikx es posible estimar un valor cuantitativo de la selectividad del proceso de desvulcanización según la metodología propuesta por Edwards y col. (15), de acuerdo con lo que se muestra en la Figura 2.8.

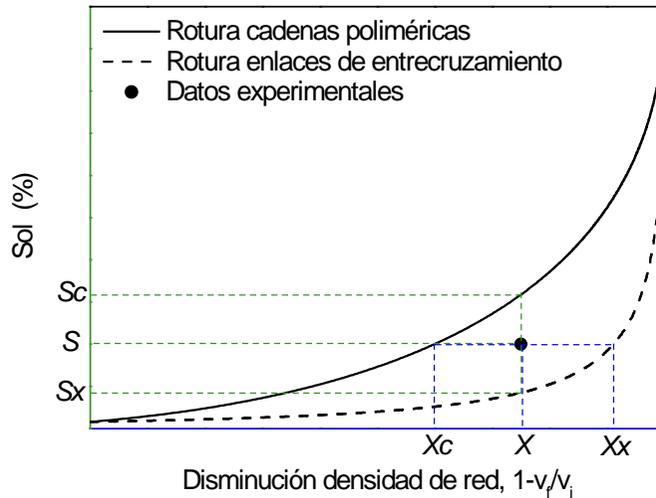


Figura 2.8 Determinación de los parámetros de selectividad (15).

La selectividad (K) puede cuantificarse mediante la expresión:

$$K = \frac{K_s + K_x}{2} \quad (3.12)$$

donde K_s y K_x se definen según las ecuaciones (3.13) y (3.14) respectivamente.

$$K_s = \frac{S_c - s}{S_c - S_x} \quad (3.13) \quad K_x = \frac{X - X_c}{X_x - X_c} \quad (3.14)$$

Además, si la desvulcanización se define como la disminución de la densidad de la red debido a la rotura selectiva de los enlaces de entrecruzamiento, el porcentaje de desvulcanización se puede calcular a través de la ecuación:

$$\text{Desvulcanización (\%)} = \left(\frac{\text{Selectividad} + \text{Disminución red}}{2} \right) \times 100 \quad (3.15)$$

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas se obtuvieron utilizando un analizador termogravimétrico (Mettler Toledo, modelo TGA851). Se calentaron muestras de ~10 mg de 25 a 600 °C bajo una atmósfera de nitrógeno (medio inerte) y en aire (medio

oxidante) de 600 a 1000 °C con un flujo de gas de 100 mL/min y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Densidad

La densidad de las muestras se determinó mediante el método hidrostático de acuerdo con la norma ISO 2781.

Tamaño de partícula

El polvo de caucho de neumático (~0,05 g) se dispersó previamente en 20 mL de una solución de agua/etanol 70/30 con 0,2 mL del surfactante Triton X-100. La suspensión se sonicó en un baño de ultrasonidos (Elmasonic) durante unas 2 h. La distribución del tamaño de las partículas se obtuvo mediante un analizador por dispersión láser (Coulter). Se midió una distribución acumulativa de volumen estándar en condiciones estabilizadas. Cada muestra se sometió a una medición óptica de 60 s.

Área Bet

El área superficial BET de las partículas de caucho de neumático en forma de polvo se determinó por adsorción de volumen de nitrógeno a -196 °C utilizando un analizador de superficie y porosidad (Micromeritics). Las muestras se secaron previamente a vacío a 80 °C.

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se realizaron mediciones de fotoelectrones, inducidos por rayos X, de la superficie de las muestras de caucho de neumático utilizando un espectrómetro (Fison Instruments, modelo MT500) equipado con un analizador de electrones hemisférico (CLAM 2) y una fuente de rayos X de Mg K α (1253,6 eV) operada a 300W. Las energías de enlace se corrigieron en función de la señal de carbono 1s situada a 285 eV.

El análisis de los datos se realizó con el software XPSPEAK 4.1. Se empleó una función Shirley para corregir el fondo de los espectros. El ajuste del espectro se realizó a una forma de pico Gaussiana (80 %) - Lorentziana (20 %). Las relaciones atómicas (en %) se calcularon a partir de las relaciones de intensidad experimentales y se normalizaron mediante factores de sensibilidad atómica (carbono 0,25; oxígeno 0,66; sílice 0,27; zinc 4,8 y nitrógeno 0,42).

El espectro de C 1s se deconvoluciona en varios picos: C=C sp² con energía de enlace a $284,5 \pm 0,1$ eV, C-C sp³ a $285,0 \pm 0,1$ eV, C-OH a $286 \pm 0,1$ eV, HO-C=O a $289,0 \pm 0,1$ eV. El espectro de O 1s se deconvoluciona en: O=C a $531,2 \pm 0,3$, O-C a $532,5 \pm 0,2$.

Microscopia óptica

La distribución y dispersión de las cargas en los compuestos de SBR se analizó con un microscopio óptico (Olympus, modelo DSX 1000).

Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico de las partículas de caucho de neumático y de los compuestos de SBR se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Las muestras se recubrieron con oro/paladio (Au/Pd) antes de su observación.

Curvas de curado

La determinación de los parámetros de vulcanización es esencial para la preparación adecuada de compuestos elastoméricos. Las curvas de vulcanización se obtuvieron 24 h después de mezclar los compuestos de caucho, utilizando un reómetro (RPA 2000, Alpha Technologies) a una frecuencia de 1,667 Hz, una deformación del 6,98 % y una temperatura de 160 °C.

2.4.2. Propiedades mecánicas

Propiedades a tracción

Las propiedades mecánicas de los compuestos de SBR se determinaron mediante ensayos de tracción uniaxial. Se emplearon probetas tipo halterio (Tipo 2 de acuerdo con UNE-ISO 37). Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos mecánicos (Instron, modelo 3365) equipada con una célula de carga de 1 kN. Las muestras se estiraron hasta el fallo a una velocidad constante de 200 mm/min. Se utilizó el esfuerzo a la tracción máximo (resistencia a la tracción) y la elongación a la rotura (deformación en el punto de rotura) para caracterizar el comportamiento mecánico de los compuestos de SBR.

Capacidad de reparación

La autorreparación es la capacidad que tienen los materiales de recuperar o restablecer sus propiedades iniciales tras sufrir un daño. La reparación es cuantificada a través de la eficiencia de reparación (η), relación de cierta propiedad (P) en el estado virgen y reparado, ecuación (3.1).

$$\eta (\%) = \frac{P_{Reparada}}{P_{Virgen}} \times 100 \quad (3.1)$$

Para evaluar la reparación, las muestras se cortaron en dos con una cuchilla. A continuación, se colocaron juntas cuidadosamente a mano y se mantuvieron en contacto con ayuda de una mordaza. Las muestras fueron calentadas en un horno a 130 °C durante 1 h (25). La Figura 2.9 resume el procedimiento de reparación.

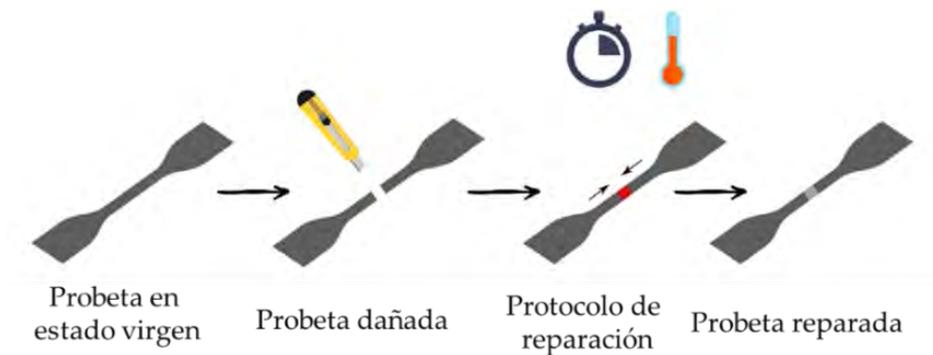


Figura 2.9 Representación esquemática del procedimiento de reparación (25).

Las muestras reparadas se volvieron a ensayar siguiendo las condiciones de ensayo de tracción uniaxial descritas. Se calculó la eficiencia de reparación (η) como medida de la recuperación de las propiedades de resistencia a la tracción y elongación a la rotura.

2.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Asaro L, Gratton M, Seghar S, Aït Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018 Jun;133:250–62.

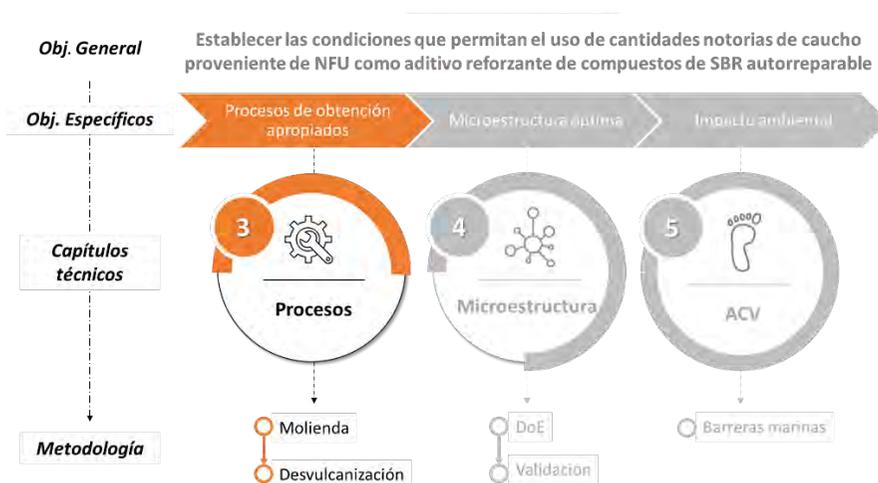
2. Colom X, Marín-Genescà M, Mujal R, Formela K, Cañavate J. Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time. *Journal of Composite Materials*. 2018 Sep;52(22):3099–108.
 3. Hernández Santana M, Huete M, Lameda P, Araujo J, Verdejo R, López-Manchado MA, et al. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *European Polymer Journal*. 2018 Sep;106(April):273–83.
 4. Fazli A, Rodrigue D. Recycling Waste Tires into Ground Tire Rubber (GTR)/Rubber Compounds: A Review. *Journal of Composites Science*. 2020 Jul;4(3):103.
 5. Royo J. *Manual de Tecnología del Caucho*. 2ª Edición. Consorcio Nacional del Caucho;
 6. Araujo Morera JA. The Circular Economy Principles Of Repair, Recycle, And Reduce Applied To The Development Of Styrene-Butadiene Rubber Composites. *Instituto De Ciencia Y Tecnología De Polímeros*; 2022.
 7. Adhikari B. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*. 2000 Sep;25(7):909–48.
 8. Imbernon L, Norvez S. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle. *European Polymer Journal*. 2016 Sep;82:347–76.
 9. Bockstal L, Berchem T, Schmetz Q, Richel A. Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review. *Journal of Cleaner Production*. 2019 Nov;236:117574.
 10. Aoudia K, Azem S, Aït Hocine N, Gratton M, Pettarin V, Seghar S. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Management*. 2017 Feb;60:471–81.
 11. Ghorai S, Bhunia S, Roy M, De D. Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals. *Polymer Degradation and Stability*. 2016 Jul;129:34–46.
-

12. Ghosh J, Ghorai S, Bhunia S, Roy M, De D. The role of devulcanizing agent for mechanochemical devulcanization of styrene butadiene rubber vulcanizate. *Polymer Engineering & Science*. 2018 Jan;58(1):74–85.
 13. Ghorai S, Mondal D, Hait S, Ghosh AK, Wiessner S, Das A, et al. Devulcanization of Waste Rubber and Generation of Active Sites for Silica Reinforcement. *ACS Omega*. 2019 Oct 29;4(18):17623–33.
 14. Diaz R, Colomines G, Peuvrel-Disdier E, Deterre R. Thermo-mechanical recycling of rubber: Relationship between material properties and specific mechanical energy. *Journal of Materials Processing Technology*. 2018 Feb;252:454–68.
 15. Edwards DW, Danon B, van der Gryp P, Görgens JF. Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and mechanochemical devulcanization processes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016 5;133(37).
 16. Saiwari S, Dierkes WK, Noordermeer JWM. Devulcanization of whole passenger car tire material. *KGK Kautsch Gummi Kunstst*. 2013;66:20–5.
 17. Material AS. Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis. ASTM D297. 2011 p. 9079–87.
 18. Bilgili E, Arastoopour H, Bernstein B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process. *Powder Technology*. 2001 Apr;115(3):277–89.
 19. Colom X, Marín-Genescà M, Mujal R, Formela K, Cañavate J. Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time. *Journal of Composite Materials*. 2018 Sep 1;52(22):3099–108.
 20. Flory PJ, Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *The Journal of Chemical Physics*. 1943 Nov;11(11):512–20.
 21. Kraus G. Swelling of Filler-Reinforced Vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*. 1963;7:861–71.
-

22. Horikx MM. Chain Scissions in a Polymer Network. *Rubber Chemistry and Technology*. 1956 Dec 1;29(4):1166–73.
 23. Verbruggen MAL, van der Does L, Dierkes WK, Noordermeer JWM. Experimental validation of the Charlesby and Horikx models applied to de-vulcanization of sulfur and peroxide vulcanizates of NR and EPDM. *Rubber Chemistry and Technology*. 2016 Dec 1;89(4):671–88.
 24. Seghar S, Asaro L, Aït Hocine N. Experimental Validation of the Horikx Theory to be Used in the Rubber Devulcanization Analysis. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019 Oct 13;27(10):2318–23.
 25. Araujo-Morera J, López-Manchado MA, Verdejo R, Hernández Santana M. Unravelling the effect of healing conditions and vulcanizing additives on the healing performance of rubber networks. *Polymer (Guildf)*. 2022 Jan;238:124399.
-

Capítulo 3

Procesos de obtención de GTR y dGTR y su efecto sobre compuestos autorreparables de SBR



Contenido

3.1. Introducción	73
3.2. Experimental.....	74
3.2.1. Caucho de neumático en polvo (GTR).....	74
3.2.2. Compuestos autorreparables de SBR.....	74
3.3. Incorporación de diferentes polvos de caucho de neumático (GTR) en compuestos de SBR.....	75
3.3.1. Caracterización del GTR.....	75
3.3.2. Compuestos autorreparables de SBR cargados con GTR.....	80
3.4. Incorporación de caucho de neumático desvulcanizado (dGTR) en compuestos de SBR.....	88
3.4.1. Desvulcanización.....	88
3.4.2. Compuestos autorreparables de SBR cargados con dGTR.....	91
3.5. Resumen y principales conclusiones.....	102
3.6. Bibliografía.....	103

3.1. INTRODUCCIÓN

La reutilización o reciclaje de neumáticos fuera de uso (NFU) implica un proceso de subdivisión a partir del cual se genera un material granular fino denominado caucho de neumático en polvo (GTR). Este material de desecho se transforma en nuevos productos y, en general, las distinciones en cuanto a su campo de aplicación se basan fundamentalmente en el tamaño de las partículas. Las de mayor tamaño se usan principalmente para la construcción de carreteras, superficies deportivas y suelos, mientras que las de menor tamaño se destinan a la construcción y en la formulación de asfaltos y neumáticos (1,2). El GTR también se utiliza para alimentar procesos de reciclaje posteriores, como la desvulcanización. Aunque los procesos de desvulcanización son muchos y muy diversos, en general, se alimentan con GTR de pequeño tamaño y las diferencias se basan en el contenido de caucho natural o sintético, que dependen de si el residuo proviene de neumáticos de coche o de camión (3–5).

No obstante, las disimilitudes entre GTRs obtenidos mediante distintas tecnologías van más allá de sus características intrínsecas, como lo son el tamaño de partícula y la composición. Se han reportado distinciones en cuanto a la morfología (6,7), la microestructura (8), y el grado oxidación según qué tecnología o método de molienda se utilice (7,8). El trabajo de investigación recogido en este capítulo, por tanto, se enfoca en determinar posibles correlaciones entre los procesos de molienda y desvulcanización, y las características del polvo resultante (GTR y dGTR); así como relacionar estas características con el comportamiento de un compuesto autorreparable de SBR cargado con dicho material. Para ello:

- I. Se determinaron las diferencias entre las características de dos tipos de GTR obtenidos con tecnologías de molienda diferentes (molienda criogénica y molienda por chorro de agua).
 - II. Se analizó el efecto de las características del GTR sobre procesos de desvulcanización basados en principios diferentes (termo-mecánica, microondas y mecano-química).
 - III. Se relacionaron las características de los aditivos reforzantes -GTR y dGTR- con las propiedades de un compuesto autorreparable de SBR,
-

lo que permitió tener una primera aproximación de la influencia del uso de estos aditivos sobre el comportamiento mecánico y la capacidad de reparación del elastómero.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1. Caucho de neumático en polvo (GTR)

El estudio se llevó a cabo con dos tipos de GTR. Se seleccionaron productos similares de tecnologías de molienda diferentes. Uno de ellos obtenido mediante la tecnología de molienda criogénica (GTR-Crio) y el otro con la tecnología por chorro de agua a presión o *water jet* (GTR-WJ). En ambos casos, el GTR se obtuvo a partir de la molienda de neumáticos de camión y el tamaño de producto seleccionado fue inferior a un tamaño de malla de 40 ($< 0,4$ mm). Se prefirió utilizar caucho de neumático de camión frente al de coche por el mayor contenido de caucho natural (NR), ya que, de acuerdo con la bibliografía, tiene mayor facilidad para ser desvulcanizado que los cauchos sintéticos (3–5).

A los dos tipos de GTR (GTR-crio y GTR-WJ) se les aplicaron tres tecnologías de desvulcanización, basadas en diferentes principios: termo-mecánica (TM), microondas (MW) y mecano-química (Q), tal como se ha descrito en el Capítulo 2.

3.2.2. Compuestos autorreparables de SBR

Se utilizó un caucho de estireno-butadieno (E-SBR Europrene 1502) y los aditivos de vulcanización fueron suministrados por Sigma-Aldrich. La mezcla se realizó en un molino abierto de dos rodillos (Comerio Ercole, modelo MGN-300S) a temperatura ambiente, utilizando una relación de velocidad de los rotores de 1:1,5. En primer lugar, se hizo pasar el caucho por los rodillos hasta que se formó una banda. A continuación, se añadieron progresivamente el óxido de zinc (ZnO), el ácido esteárico (SA) y la carga (GTR o dGTR). Por último, se añadieron los agentes de curado, N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (CBS) y el azufre (S).

El proceso de vulcanización (curvas de curado) se siguió con un reómetro (Alpha Technologies, modelo RPA2000) a una temperatura de curado $T_c = 160$

°C, una frecuencia de 0,833 Hz, y una tensión del 2,79 % durante 60 min. A continuación, los materiales compuestos se vulcanizaron en una prensa hidráulica calentada eléctricamente (Gumix) a 160 °C y 200 MPa de acuerdo con su t90, según se desprende de las curvas de curado correspondientes. La Tabla 3.1 y la Tabla 3.2 muestran las formulaciones de los compuestos preparados con GTR y dGTR, respectivamente.

Tabla 3.1 Formulación de los compuestos de SBR con GTR en ppc (partes por cien partes de caucho).

Ingrediente (ppc)	Compuesto			
	SBR	SBR +GTR		
SBR	100	100		
ZnO	5	5		
SA	1	1		
CBS	1	1		
S	1	1		
GTR	-	10	20	30

Tabla 3.2 Formulación de los compuestos de SBR con dGTR, en ppc (partes por cien partes de caucho).

Ingrediente (ppc)	Compuesto		
	SBR +dGTR		
SBR	100		
ZnO	5		
SA	1		
CBS	1		
S	1		
dGTR	10	20	30

3.3. INCORPORACIÓN DE DIFERENTES POLVOS DE CAUCHO DE NEUMÁTICO (GTR) EN COMPUESTOS DE SBR

3.3.1. Caracterización del GTR

En primer lugar, se determinaron las similitudes y diferencias entre ambos tipos de GTR. La Figura 3.1 agrupa las curvas TGA y dTGA. Mediante esta técnica se estudiaron las propiedades térmicas y los rangos de descomposición, con el fin de determinar la composición de cada polvo. Para ambos tipos de

GTR se observan regiones de pérdida de peso entre los 300-500 °C y los 600-800 °C. En la región entre los 300-500 °C y en atmósfera inerte, se observan dos picos. La primera pérdida aparece para los dos tipos de GTR sobre 380 °C, siendo para ambos la mayor pérdida de peso, véase Tabla 3.3. Este pico se asocia con el NR. La segunda pérdida de peso sobre 420 °C para ambos materiales, de menor intensidad que la primera, se relaciona con los cauchos sintéticos presentes en el neumático, principalmente SBR y BR (9,10). Un mayor contenido de NR que de cauchos sintéticos es característico de los neumáticos de camión, confirmando, por tanto, que ambos GTRs provienen del mismo tipo de neumático. Finalmente, la tercera pérdida, entre 600-800 °C y en atmósfera oxidante, está asociada con el negro de carbono (CB)(9,10).

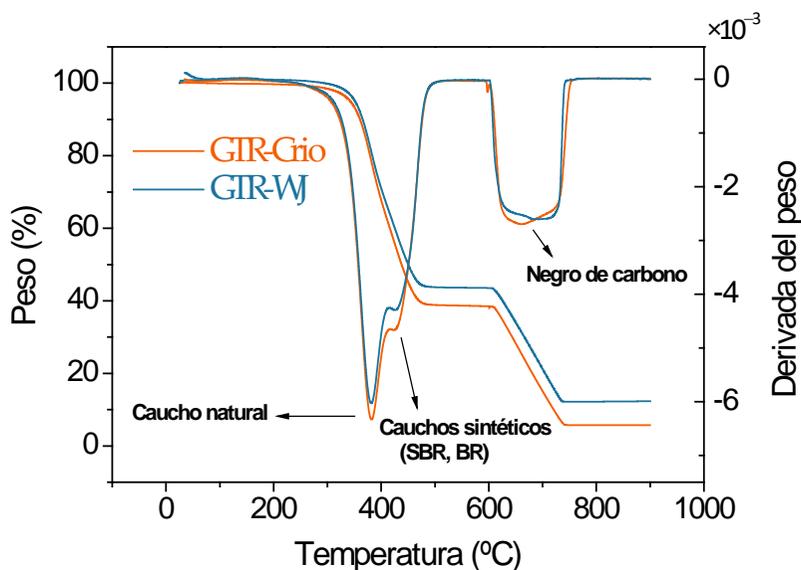


Figura 3.1 Curvas TGA y dTGA de los GTRs producidos mediante las tecnologías de molienda criogénica (GTR-Crio) y por chorro de agua (GTR-WJ).

Tabla 3.3 Composición porcentual (%) de los dos tipos de GTR, determinada mediante TGA.

	Caucho natural	Cauchos sintéticos	Negro de carbono
GTR-Crio	44,94 %	18,02 %	29,90 %
GTR-WJ	45,93 %	17,17 %	29,24 %

De forma complementaria, la composición química de las muestras se analizó mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). La Tabla 3.4 agrupa la composición porcentual de los elementos detectados en la superficie de ambas muestras. El Carbono, presente en las cadenas hidrocarbonadas del caucho y en el negro de carbono y, por ello, el elemento mayoritario; el Oxígeno, principalmente de productos de oxidación, como consecuencia de las reacciones de rotura de los enlaces químicos de las macromoléculas de caucho (10,11), ocurridos durante la vida útil del neumático; y el Silicio, propio de la sílice, compuesto que al igual que el negro de carbono se añade como refuerzo. Se observaron diferencias menores en el contenido de Carbono y Oxígeno -diferencias del 6 % y 27 % respectivamente- y una diferencia mucho mayor en el contenido de Silicio – del 204 %.

Tabla 3.4 Contenido relativo de los elementos presentes en la superficie de las muestras de GTR obtenidas mediante las tecnologías criogénica (GTR-Crio) y por chorro de agua (GTR-WJ).

Elemento	Contenido	
	GTR-Crio	GTR-WJ
Carbono	82,37 %	88,00 %
Oxígeno	13,59 %	10,67 %
Silicio	4,04 %	1,33 %
Oxígeno / Carbono	0,16	0,12

También se evaluaron los espectros del Carbono, C 1s, y del Oxígeno, O 1s, obtenidos mediante esta técnica, véase la Figura 3.2. La deconvolución del espectro C 1s muestra los picos característicos de las energías de enlace de 284,5 eV (C=C), 285 eV (C-H) y 286,5 eV (C-OH) (12), sin diferencias notables entre las dos tecnologías de molienda. El espectro del O 1s se puede deconvolucionar en dos picos relacionados con enlaces dobles (O=C) y simples (O-C) a 530 y a 532,4 eV, respectivamente (13,14). La intensidad de ambas contribuciones es mayor para el GTR-Crio (compárese (b) y (d) de la Figura 3.2), asumiendo, por tanto, un mayor grado de oxidación para este tipo de GTR. Adicionalmente, en la Tabla 3.4 se muestra la relación Oxígeno / Carbono, con un valor mayor para GTR-Crio. La mayor oxidación observada en este producto se relacionó con el elevado esfuerzo de cizallamiento por compresión durante el proceso de molienda criogénica, el cual genera cadenas activas que, posteriormente, habrían dado lugar a productos de oxidación.

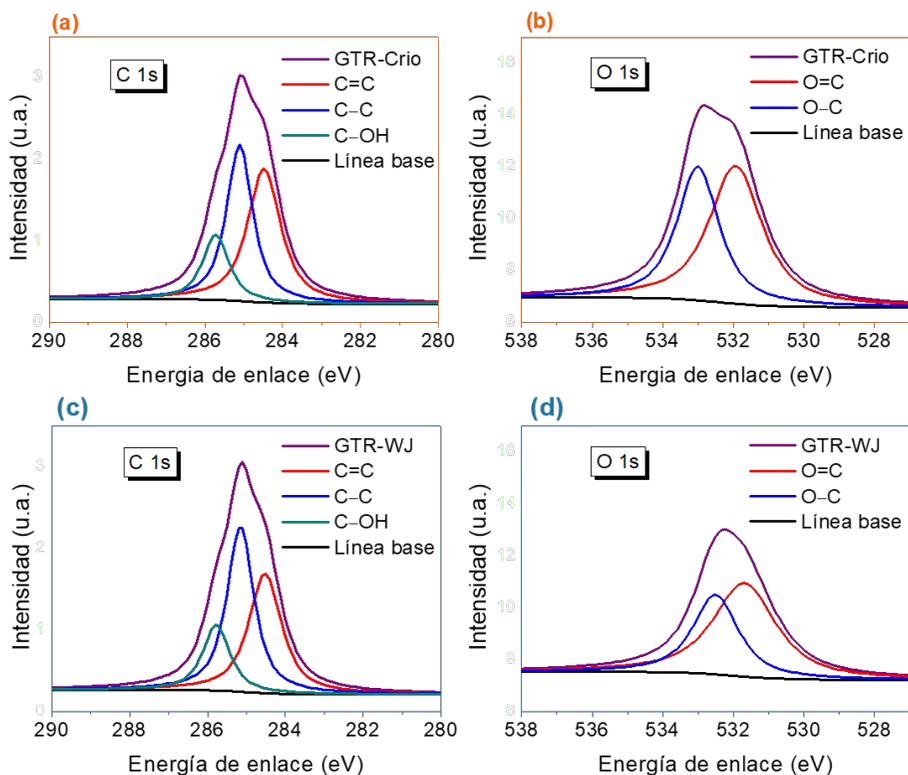


Figura 3.2 Espectros XPS del Carbono (C 1s) y del Oxígeno (O 1s) de: (a,b) GTR-Crio y (c,d) GTR-WJ.

La morfología de los dos tipos de GTR se estudió mediante SEM, dispersión Laser y superficie BET. La Figura 3.3 muestra las micrográficas tomadas mediante SEM donde se observa que las partículas de GTR-Crio son de mayor tamaño y con una superficie lisa, mientras que el GTR-WJ parece estar compuesto por partículas más irregulares con una distribución de tamaños más amplia (8,15). Las mediciones del tamaño de partícula y del área superficial confirman estas observaciones, véase la Figura 3.4, reflejando una clara diferencia entre ambos GTRs. El área superficial del GTR-WJ es de un orden de magnitud mayor que la de su homólogo GTR-Crio, como consecuencia de su superficie más irregular y su menor tamaño de partícula.

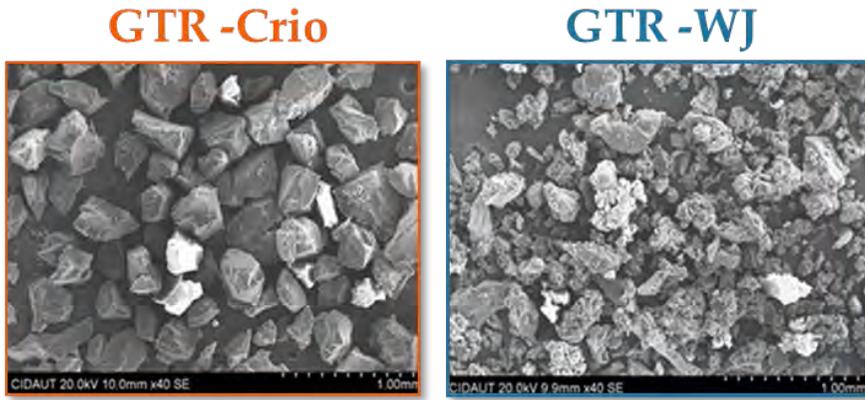
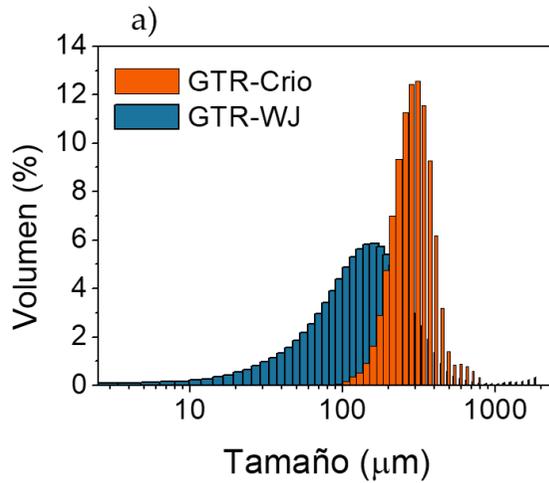


Figura 3.3 Micrografías SEM de los dos tipos de GTR estudiados.



b)

	GTR-Crio	GTR-WJ
Tamaño promedio de partícula (µm)	315 ± 6	193 ± 33
Área superficial BET (m ² /g)	$2,09 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-1}$

Figura 3.4 (a) Distribución del tamaño de partícula y (b) Tamaño promedio de partícula y área BET de los dos tipos de GTR estudiados.

En resumen, las principales similitudes y diferencias observadas entre ambos tipos de GTR son:

Similitudes
<ul style="list-style-type: none"> • El contenido de caucho natural, cauchos sintéticos y negro de carbono.
Diferencias
<ul style="list-style-type: none"> • El contenido de Silicio es notablemente mayor en GTR-Crio. • El grado de oxidación de GTR-Crio es ligeramente superior. • El GTR-WJ posee una mayor superficie específica.

3.3.2. Compuestos autorreparables de SBR cargados con GTR

Una vez caracterizado el GTR, se procedió a estudiar el impacto que supone su incorporación en las propiedades mecánicas y en la capacidad de reparación de un compuesto de SBR. Si bien es cierto que los resultados obtenidos por TGA sobre la composición de los GTRs indican que el componente mayoritario corresponde al NR, en este estudio se seleccionó SBR como matriz, debido a su menor heterogeneidad (8).

La Figura 3.5 muestra fotografías de la superficie de los compuestos vulcanizados de SBR con contenido variable de GTR. Se observan diferencias significativas en el aspecto según la tecnología de molienda empleada. En las muestras con GTR-Crio se diferencian claramente la carga y la matriz cauchosa, evidenciando una pobre integración de ambos componentes y, por tanto, la obtención de una mezcla heterogénea. Adicionalmente, en las imágenes de los compuestos con 30 ppc de GTR-Crio se pueden ver irregularidades/defectos macroscópicos (grietas, cavidades). En cambio, cuando se añade el GTR-WJ, el compuesto resultante es más homogéneo y con pocas irregularidades.

Estas observaciones se corroboran a escala microscópica, tal como se detalla en la Figura 3.6. En las imágenes puede observarse que la dispersión de GTR-Crio en los compuestos con 10 y 20 ppc es peor que la de GTR-WJ. Una interacción deficiente con la matriz provoca una alta tensión interfacial entre las partículas de GTR, lo que induce que estas se agrupen y/o aglomeren (7,8). Además, el mayor contenido de oxígeno en la superficie de GTR-Crio (determinado a partir de los datos de XPS, véase la Tabla 3.4) promueve la formación de enlaces de hidrógeno y de interacciones de Van der Waals entre las partículas,

favoreciendo igualmente la tendencia a su aglomeración (17). Por tanto, la peor dispersión observada en los compuestos con GTR-Crio se debe a una mayor capacidad de aglomeración asociada a su menor área superficial y a un mayor grado de oxidación.

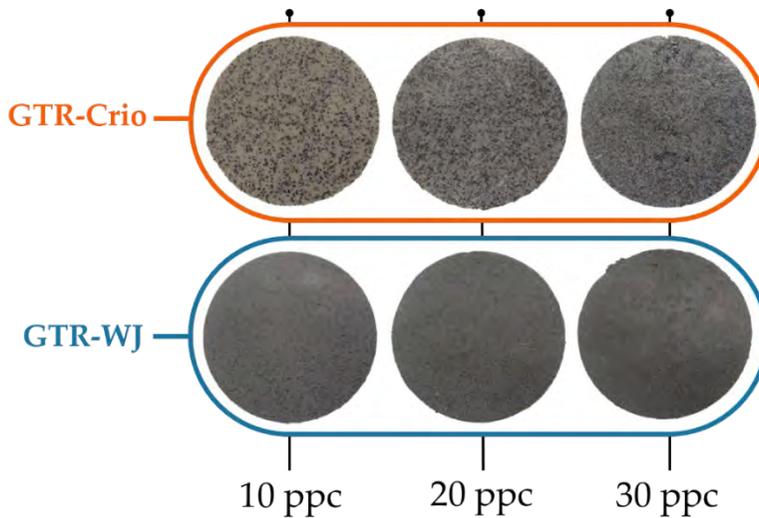


Figura 3.5 Fotografías de los compuestos de SBR cargados con los GTRs producidos mediante las tecnologías de molienda criogénica (GTR-Crio) y por chorro de agua (GTR-WJ).

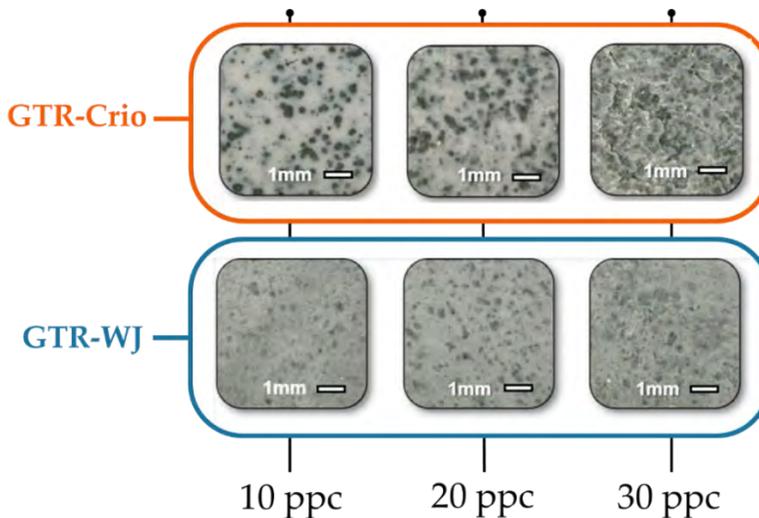


Figura 3.6 Microfotografías de la superficie de los compuestos de SBR autorreparable con 10, 20 y 30 ppc de GTR-Crio y GTR-WJ.

Adicionalmente, a mayores contenidos de carga (30 ppc) se limita la adecuada interacción con la matriz, favoreciendo la formación de aglomerados de mayor tamaño y dando lugar a la aparición de defectos (grietas, cavidades) alrededor de los mismos, especialmente para el GTR-Crio (7). Todos estos resultados permiten concluir que las características morfológicas de las partículas de GTR tienen un impacto significativo al mezclarse con una matriz de SBR, y que como se analizará en el apartado siguiente, afectan directamente las propiedades mecánicas de los compuestos SBR/GTR.

Propiedades reológicas

La Figura 3.7 muestra las curvas de vulcanización de los compuestos SBR con GTR-Crio y GTR-WJ. En estas curvas se puede observar claramente como la incorporación de GTR conlleva una disminución del tiempo de inducción -i.e. momento en el que torque comienza a aumentar- y del torque máximo. En lo que respecta al torque máximo, su disminución es algo más acentuada en los compuestos con GTR-Crio y se ve favorecida con el aumento de la concentración de la carga. Estas tendencias están directamente relacionadas con la densidad de entrecruzamiento de los compuestos, véase Tabla 3.5. La disminución del torque máximo puede atribuirse a la migración de azufre desde la matriz elastomérica hacia las partículas de GTR vulcanizadas, lo que resulta en un menor grado de entrecruzamiento (18). Por su parte, la disminución en el tiempo de inducción fue más pronunciada en los compuestos con GTR-WJ, véase la Figura 3.7. Esta disminución se debe a que los compuestos de vulcanización residuales en las partículas de GTR pueden migrar hacia la matriz. Por esta razón se observa una disminución en el tiempo de inducción, indicando que las reacciones de entrecruzamiento comienzan antes, lo que se ve favorecido con el aumento de la concentración de carga y de la superficie específica. Otros autores han informado de un comportamiento similar, confirmando que los agentes de vulcanización residuales del GTR afectan a las propiedades reológicas de los compuestos de caucho (18–20).

Tabla 3.5 Densidad de entrecruzamiento de los compuestos SBR.

Compuesto	Densidad de entrecruzamiento ($\times 10^{-5}$ mol/g)			
	0 ppc	10 ppc	20 ppc	30 ppc
GTR-Crio	2,3 (0,01)	1,03 (0,03)	0,42 (0,01)	0,30 (0,01)
GTR-WJ		1,63 (0,03)	0,78 (0,03)	0,34 (0,01)

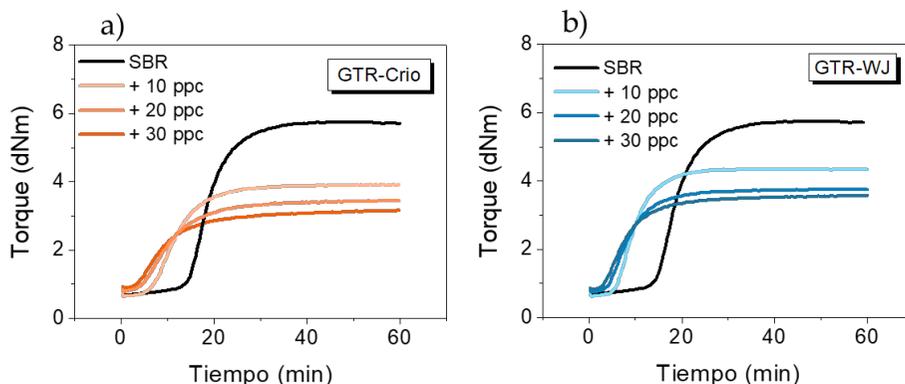


Figura 3.7 Curvas de curado de los compuestos SBR con GTR (a) Crio y; (b) WJ.

Comportamiento mecánico

La Figura 3.8 y la Figura 3.9 muestran la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura de los compuestos de SBR cargados con ambos tipos de GTR, respectivamente. Para ambas propiedades puede verse que independientemente de la concentración de GTR, los valores del compuesto con GTR-WJ son superiores a los del compuesto con GTR-Crio (7,8). El mejor comportamiento mecánico de los compuestos con GTR-WJ se debe que la matriz es capaz de transmitir un mayor esfuerzo a las partículas, como consecuencia de la mejor interacción carga-matriz debida a una mayor área superficial (7). Además, el mayor contenido de oxígeno en la superficie (determinado a partir de los datos de XPS, véase la Tabla 3.4) favorece la formación de enlaces de hidrógeno y las interacciones de Van der Waals entre las partículas, lo que da lugar a una fuerte tendencia a la aglomeración (17).

Con respecto al efecto de la concentración de la carga, se observa un incremento, tanto para la resistencia a la tracción como para la elongación a la rotura, al añadir hasta 20 phr de GTR, independientemente de su naturaleza. Esta tendencia cambia al incorporar 30 phr, ya que ambas propiedades disminuyen, resultando un material con un comportamiento mecánico inclusive inferior al del SBR sin carga. Este resultado se puede asociar a la presencia de defectos (grietas y cavidades) que actúan como puntos débiles y a la aglomeración de partículas de GTR (7). No obstante, la disminución con respecto a las propiedades del SBR sin carga es entorno al 25%.

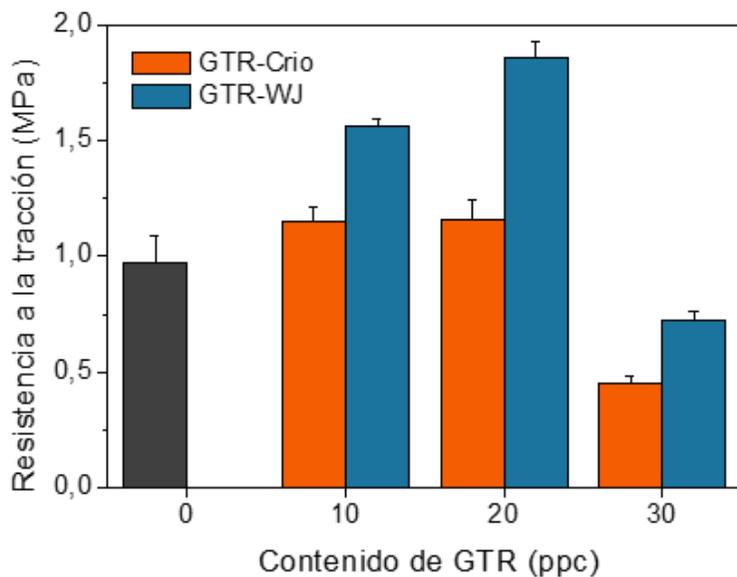


Figura 3.8 Resistencia a la tracción de compuestos de SBR cargados con GTR-Crio y GTR-WJ.

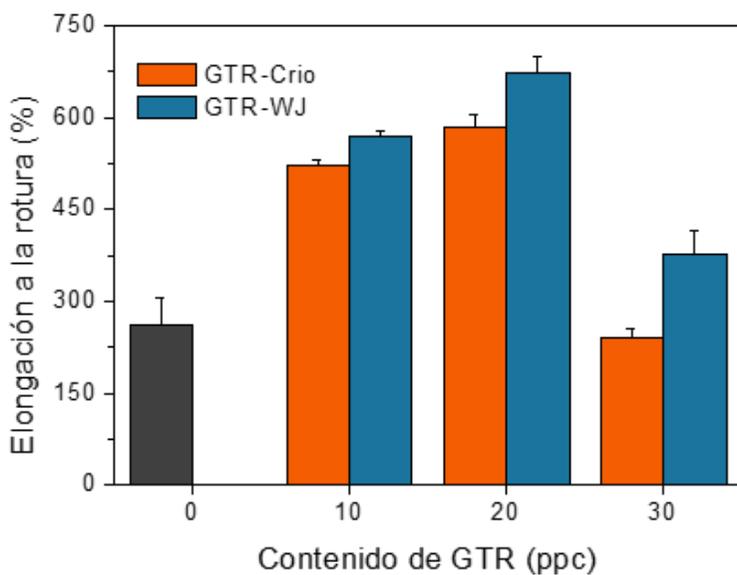


Figura 3.9 Elongación a la rotura de compuestos de SBR con GTR-Crio y GTR-WJ.

Capacidad de reparación

Una condición clave requerida para que tenga lugar el fenómeno de reparación es que las cadenas/moléculas posean movilidad a través de la interfase dañada. Esto puede lograrse mediante la interdifusión/reordenación molecular y/o por la presencia de enlaces dinámicos (interacciones reversibles químicas o físicas) (21). En el caso particular de la reparación intrínseca, como en esta investigación, la reparación se basa en la reversibilidad de los enlaces disulfuros (S-S) (22), véase la Figura 3.10. En un estudio anterior (9), Huete y col. determinaron que los compuestos de SBR/GTR pueden repararse mediante reacciones de intercambio de enlaces disulfuro. Durante la molienda del GTR puede producirse la rotura de los puntos de entrecruzamiento del caucho base, formándose así radicales de azufre que pueden combinarse con los radicales de la cadena polimérica fragmentada y/o con otros radicales disulfuros.

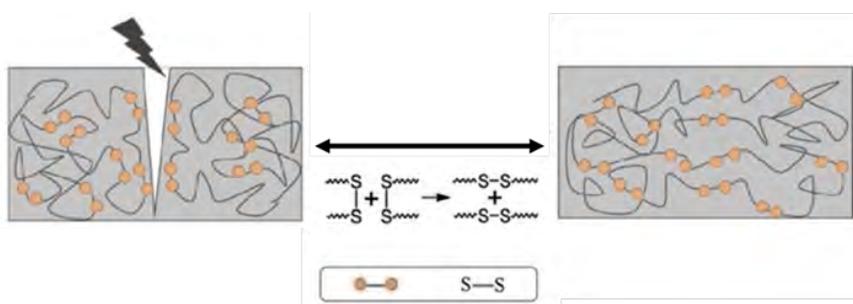


Figura 3.10 Representación esquemática del proceso de reparación basado en el intercambio disulfuro (23,24)

La Figura 3.11 y la Figura 3.12 muestran la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura de los compuestos de SBR cargados con GTR luego de haber sido sometidos a un proceso de reparación. Se observa que se mantiene la tendencia de obtener mejores propiedades en los compuestos con GTR-WJ. No obstante, las variaciones observadas con el contenido de GTR y frente a las propiedades del SBR sin carga son menores en el estado reparado que en el estado virgen, independientemente del tipo de GTR y de la propiedad.

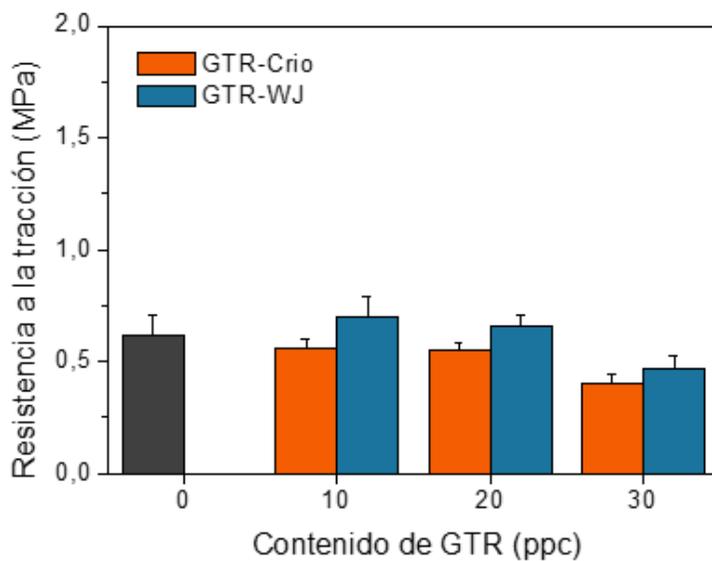


Figura 3.11 Resistencia a la tracción de compuestos de SBR con GTR-Crio y GTR-WJ reparados.

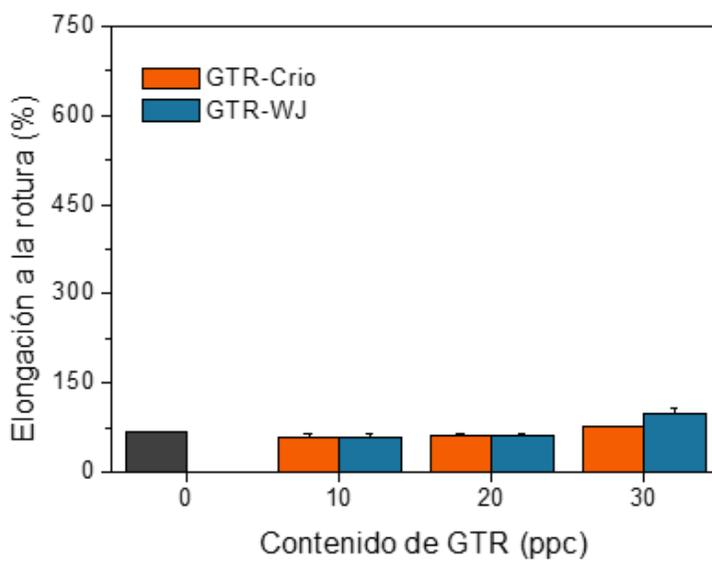


Figura 3.12 Elongación a la rotura de compuestos de SBR con GTR-Crio y GTR-WJ reparados.

La Figura 3.11 muestra los valores de la eficiencia global de reparación con base en las dos propiedades estudiadas. Una observación que se extrae de este gráfico es el claro antagonismo entre propiedades mecánicas y eficiencia de reparación. El fenómeno de reparación requiere que las cadenas poliméricas posean movilidad y de la presencia de enlaces dinámicos; esto se contrapone a la formación de una red entrecruzada covalente irreversible necesaria para un buen comportamiento mecánico (21). De ahí que los compuestos con mayor contenido de GTR presenten las mayores eficiencias de reparación y las menores resistencias mecánicas. Este efecto divergente también explica la menor eficiencia de reparación de los compuestos con GTR-WJ frente a los de GTR-Crio.

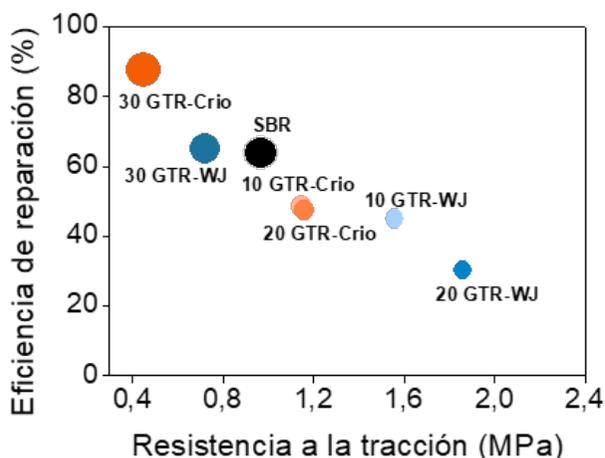


Figura 3.11. Eficiencia de reparación global de los compuestos de SBR. El diámetro del símbolo está escalado de acuerdo con la recuperación de la elongación a la rotura.

La elección de un material u otro dependerá de la importancia que se le otorgue a cada propiedad. Si el objetivo es conseguir una extensión de la vida útil considerable, el compuesto con 30 ppc de GTR-Crio se muestra como el más idóneo con una eficiencia de reparación cercana al 90 %. En cambio, el compuesto con 30 ppc de GTR-WJ presenta una eficiencia de reparación equivalente a la del SBR y una ligera disminución de alrededor del 25% en su resistencia mecánica. No obstante, el hecho de añadir gran cantidad de material de desecho (30 ppc), independientemente de su naturaleza, les confiere a estos materiales un carácter sostenible innegable. Por el contrario, si lo que se pretende es conseguir un material con propiedades mecánicas superiores a las

del SBR, los compuestos con 10 y 20 ppc de GTR son los mejores candidatos, logrando incrementos de hasta 90 % en la resistencia a la tracción con 20 ppc de GTR-WJ.

Las conclusiones alcanzadas tras el estudio de los materiales compuestos de SBR autorreparable cargados con GTR son las siguientes:

SBR cargado con GTR	
Comportamiento mecánico	<ul style="list-style-type: none"> • La interacción del GTR con la matriz de SBR se ve favorecida por una mayor área superficial y un menor grado de oxidación. • 20 ppc de GTR es el contenido óptimo en cuanto a mejora de propiedades y buena dispersión.
Capacidad de reparación	<ul style="list-style-type: none"> • Mayores contenidos de GTR, independientemente de su naturaleza, favorecen la capacidad de reparación. • El compromiso que existe entre comportamiento mecánico y capacidad de reparación permite desarrollar materiales "a medida".
Las características del GTR tienen un efecto significativo en el comportamiento mecánico y en la capacidad de reparación de los compuestos de SBR.	

3.4. INCORPORACIÓN DE CAUCHO DE NEUMÁTICO DESVULCANIZADO (dGTR) EN COMPUESTOS DE SBR

3.4.1. Desvulcanización

En la Figura 3.13 se agrupan y muestran las propiedades de los productos desvulcanizados a partir de los dos GTR estudiados en el apartado anterior. En el caso del producto desvulcanizado obtenido por el procedimiento termomecánico (■ dGTR-TM), los gráficos de Horikx muestran que, independientemente del GTR de partida (GTR-Crio o GTR-WJ), la desvulcanización fue selectiva, véase la Figura 3.13 (a y b). Ambos puntos experimentales se sitúan cerca de la curva de rotura de los enlaces de entrecruzamiento (línea discontinua), lo que significa que la rotura de los puentes S-S predomina frente a la rotura de las cadenas poliméricas de caucho (enlaces C-C).

También puede observarse que el producto desvulcanizado obtenido a partir de GTR-WJ (dWJ-TM) mostró, en comparación con su homólogo obtenido a partir de GTR-Crio (dCrio-TM), una menor densidad de entrecruzamiento ($1,03$ frente a $1,24 \times 10^{-4}$ mol/g) y un mayor incremento de la fracción extraída en tolueno ($2,6$ % ($3,5 \rightarrow 6,1$) frente a $1,9$ % ($1,7 \rightarrow 3,6$)), véase Figura 3.13 (c y d). Esto es un indicativo de que mayor cantidad de material dejó de formar parte de la red entrecruzada (25–27) y, por lo tanto, de que se logró una disminución mayor de la densidad de red en dWJ-TM. Más concretamente, los gráficos de Horikx muestran que la disminución de la densidad de red para dCrio-TM fue del 16 % y para dWJ-TM del 23 %. Esto se puede atribuir a la mayor área superficial de las partículas de GTR-WJ, ya que en el proceso TM la rotura de la red de caucho se lleva a cabo en la superficie de las partículas gracias al calor generado por fricción entre las mismas (3,8).

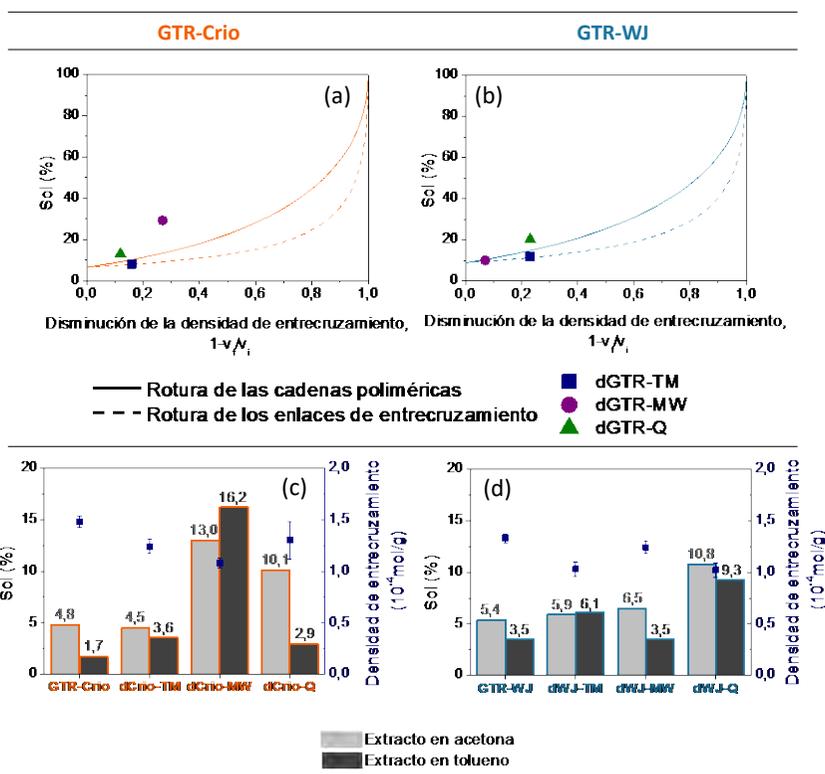


Figura 3.13 Fracción sol, densidad de entrecruzamiento (a, b) y gráficos de Horikx (c, d) de los dos tipos de GTR (GTR-Crio y GTR-WJ) y de sus productos desvulcanizados (dGTR) obtenidos mediante procesos de desvulcanización basados en técnicas diferentes.

La segunda técnica de desvulcanización analizada fue la de microondas (MW). Este método de desvulcanización utiliza irradiaciones de microondas para causar el movimiento molecular, lo que induce su rotura (8,28). El proceso aprovecha el calentamiento volumétrico del material, diferente del logrado por los métodos tradicionales de calentamiento que se basan en la conducción y/o convección (28,29) (como ocurre en la técnica termo-mecánica). Al contrario de lo que se observó para la desvulcanización TM, se detectaron diferencias significativas para el procedimiento de MW en función de las características del tipo de GTR (● dGTR-MW), a pesar de que el contenido en negro de carbono es similar (véase la Tabla 3.3). El dCrio-MW mostró cambios sustanciales en los extractos de acetona (+270 %) y tolueno (+950 %). Estos cambios pueden asociarse principalmente a la rotura de la cadena polimérica, tal como se observa en el gráfico de Horikx, véase la Figura 3.13 (a). Esto se ve reflejado también en la fracción sol. Dado que el extracto en acetona se relaciona con moléculas de menor peso molecular (1-3), el incremento de esta fracción es indicativo de una mayor cantidad de moléculas de menor peso molecular, que son el producto de la rotura de las cadenas poliméricas (4). Por el contrario, para el producto dWJ-MW, no hubo cambios significativos en el extracto en acetona ni en tolueno, ni en la densidad de entrecruzamiento en comparación con el material de origen (GTR-WJ), lo que indica que la rotura de la red de caucho no fue significativa.

Los gráficos de Horikx también muestran que la disminución de la densidad de red fue del 27 % y del 7 % para dCrio-MW y dCrio-WJ, respectivamente. La diferencia entre ambos tipos de GTR es sustancial. Algunos autores (30,31) han relacionado la eficacia de la técnica de MW con la composición del GTR, determinando que, además del negro de carbono, la sílice también interviene en la desvulcanización con MW. Colom y Formela sugirieron que el agua absorbida por la sílice se evapora cuando el polvo molido se calienta en el microondas, actuando como catalizador y mejorando la desvulcanización (30,31). Estos hallazgos sirven para explicar las diferencias encontradas en este estudio; el producto desvulcanizado a partir de GTR-Crio resultó más afectado por la técnica de MW, ya que el contenido de Silicio era mayor (+204 %), tal como se indicó previamente mediante XPS, véase la Tabla 3.4. Por tanto, se puede concluir que la desvulcanización por MW es sensible a la composición del GTR.

En cuanto a la desvulcanización mecano-química (▲ dGTR-Q), también se observaron importantes diferencias entre GTR-Crio y GTR-WJ, lo que es indicativo de que este proceso de desvulcanización es, al igual que el de MW, sensible a las características del GTR. Se consiguió una mayor disminución de la densidad de entrecruzamiento y un mayor extracto en tolueno para el polvo WJ, véase la Figura 3.13 (c y d). Este hecho podría estar relacionado con la mayor superficie específica del GTR-WJ, que, en este caso concreto, permitió una mejor incorporación del agente químico de desvulcanización (17,32,33) y, por tanto, una mayor eficiencia en el proceso.

El análisis mediante los gráficos de Horikx del proceso de desvulcanización Q requiere un comentario adicional. El agente de desvulcanización es soluble en acetona, por lo que el valor del extracto en acetona, estará formado por el agente mismo además de los productos de desvulcanización (32). Es por ello que la posición de los puntos de dGTR-Q está sesgada y, por tanto, los resultados extraídos del gráfico de Horikx no pueden ser comparados con el resto.

En resumen, tras el análisis comparativo de tres técnicas de desvulcanización diferentes, se observó una importante sensibilidad de las técnicas MW y Q frente a las características del GTR, debido a la gran influencia de la composición y del área superficial, respectivamente. En contrapartida, la técnica TM mostró una menor dependencia con el tipo de GTR. Con base en estas observaciones, se puede concluir lo siguiente:

- Las características del GTR influyen en la obtención de productos desvulcanizados, afectando a la disminución de la densidad de la red y a la selectividad.
- La sensibilidad a las características del GTR varía según la técnica de desvulcanización.
- **El proceso de molienda y el de desvulcanización deben ser considerados en conjunto.**

3.4.2. Compuestos autorreparables de SBR cargados con dGTR

A continuación, se quiso conocer el efecto de añadir un GTR desvulcanizado sobre el comportamiento y propiedades finales de un compuesto de SBR autorreparable. Para ello, se seleccionó el producto desvulcanizado mediante

la técnica TM (dGTR-TM), debido a su menor sensibilidad al tipo de GTR, que nos permite obtener productos desvulcanizados similares independientemente del origen del GTR.

La Figura 3.14 y la Figura 3.15 muestran de forma comparativa fotografías de los compuestos de SBR cargados con GTR y dGTR. Se pueden observar mejoras notables en la homogeneidad de los compuestos formulados con el producto desvulcanizado. También se observa la desaparición de los defectos catastróficos presentes en los compuestos con 30 ppc de GTR, cuando éste es desvulcanizado. Esto es debido a que, durante la desvulcanización la rotura de la red entrecruzada da lugar a una interfase que mejora la miscibilidad del GTR con la matriz de caucho, y que además permite un entrecruzamiento adicional entre el dGTR y la matriz (7).

A nivel microscópico, también se puede observar claramente la mejor dispersión de los productos desvulcanizados respecto de los GTR de partida (GTR-Crio y GTR-WJ) (véase Figura 3.14 y Figura 3.15). No obstante, en los compuestos con 30 ppc siguen observándose irregularidades (grietas, cavidades), en menor escala que los defectos detectados en los compuestos con GTR. Por consiguiente, se puede intuir que la desvulcanización parcial mejora la compatibilidad del GTR con el SBR.

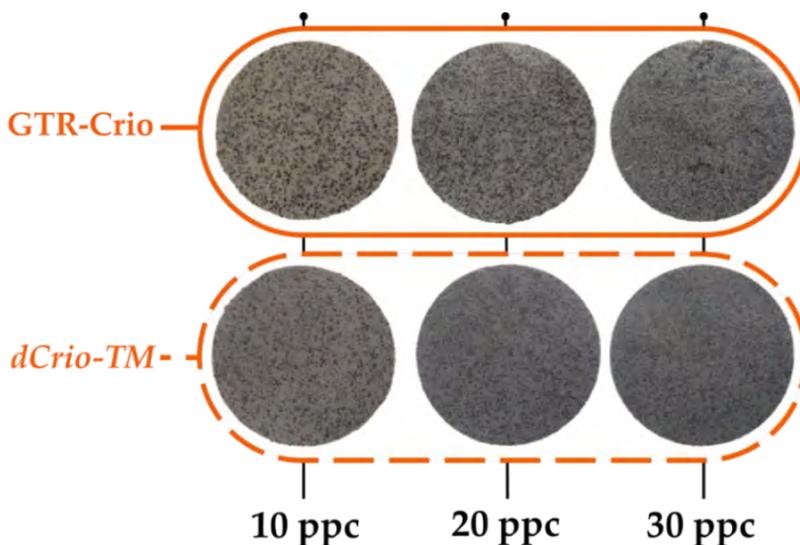


Figura 3.14 Fotografías de los compuestos de SBR cargados con GTR-Crio y dGTR-Crio.

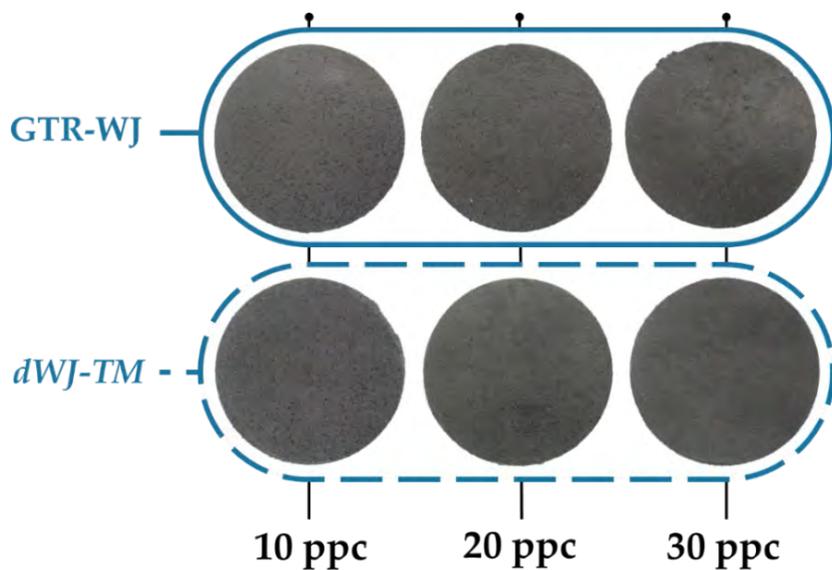


Figura 3.15 Fotografías de los compuestos de SBR cargados con GTR-WJ y dGTR-WJ.

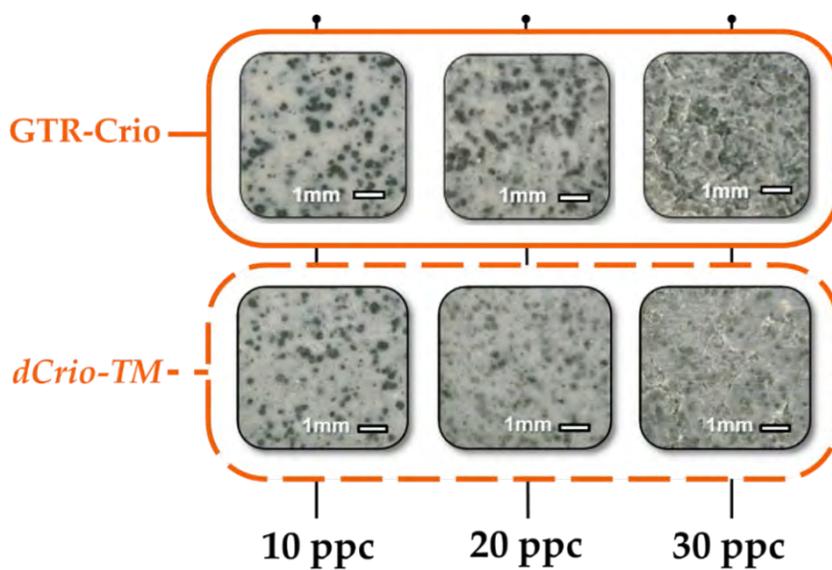


Figura 3.16 Micrografías de la superficie de los compuestos de SBR con 10, 20 y 30 ppc de GTR-Crio y dGTR-Crio.

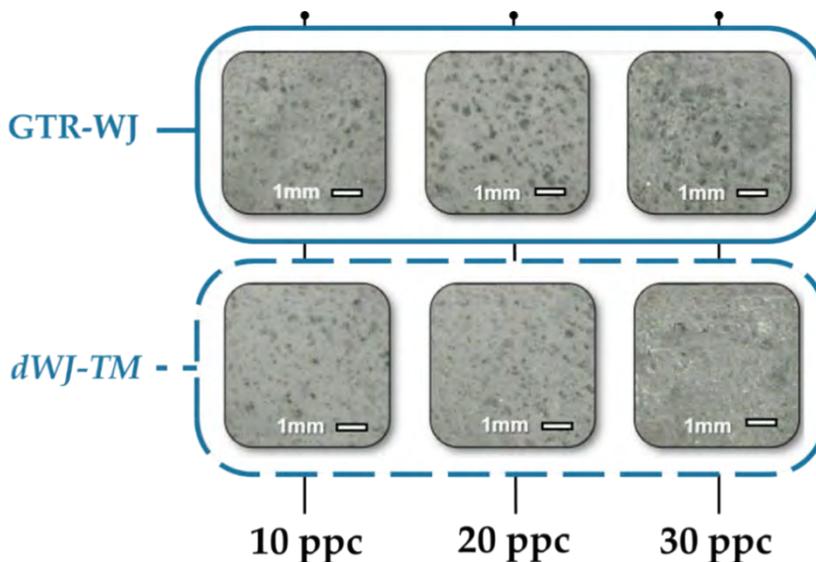


Figura 3.17 Micrografías de la superficie de los compuestos de SBR con 10, 20 y 30 ppc de GTR-WJ y dGTR-WJ.

Propiedades reológicas

La Figura 3.18 muestra, de forma comparativa, las curvas de curado de los compuestos de SBR. Cabe mencionar el ligero aumento del torque máximo al incorporar el producto desvulcanizado, tendencia que se ve reflejada en la densidad de entrecruzamiento, véase la Tabla 3.6. Este ligero aumento se atribuye a la posibilidad de entrecruzamiento entre la matriz y la fracción desvulcanizada de la carga (cadenas poliméricas libres y radicales disulfuro) (34).

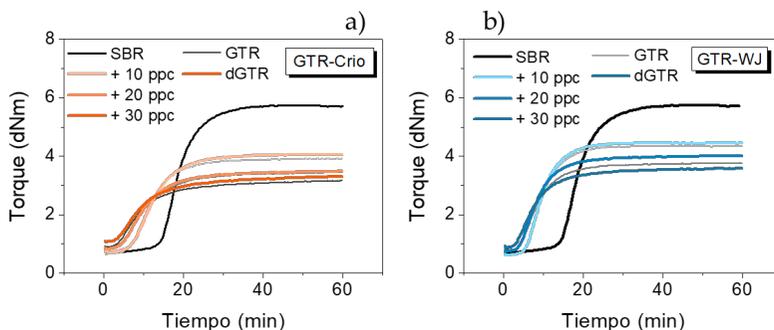


Figura 3.18 Curvas de curado de los compuestos SBR con GTR y dGTR (a) Crio y; (b) WJ.

Tabla 3.6 Densidad de entrecruzamiento de los compuestos SBR.

Compuesto	Densidad de entrecruzamiento ($\times 10^{-5}$ mol/g)			
	0 ppc	10 ppc	20 ppc	30 ppc
GTR-Crio	2,3 (0,01)	1,03 (0,03)	0,42 (0,01)	0,30 (0,01)
dCrio-TM		1,24 (0,06)	0,46 (0,02)	0,36 (0,04)
GTR-WJ		1,63 (0,03)	0,78 (0,03)	0,34 (0,01)
dWJ-TM		1,71 (0,03)	0,79 (0,03)	0,34 (0,01)

Comportamiento mecánico

La Figura 3.19 muestra de forma comparativa la resistencia a la tracción de los compuestos de SBR con GTR y dGTR. Se observa claramente que la desvulcanización parcial de las partículas de GTR, independientemente del tipo (si es GTR-Crio o GTR-WJ) supone un aumento de la capacidad reforzante de estas partículas. Resultados similares se observaron para la elongación a la rotura, véase Figura 3.20. Otros autores han reportado resultados similares, en los que la incorporación de GTR desvulcanizado aumenta tanto la resistencia a la tracción como la elongación a la rotura (35,36). Se ha reportado previamente que ciertos compatibilizantes (por ejemplo, copolímeros de bloque e de injerto) pueden actuar como puentes entre el GTR y las matrices poliméricas para reducir la tensión interfacial, consiguiendo así una dispersión más fina del GTR durante la mezcla y permitiendo la estabilización de la morfología durante el procesamiento y la vida útil (37). En esta investigación, la fracción desvulcanizada fue capaz de mejorar la dispersión del caucho de neumático durante la mezcla y favorecer la adhesión interfacial entre el GTR y la matriz de SBR.

El comportamiento de la resistencia a la tracción y de la elongación a la rotura con el contenido de dGTR sigue la misma tendencia que la descrita para el GTR, alcanzándose máximos con 20 ppc. También se obtienen mejores propiedades al incorporar el dGTR-WJ, en comparación con el dGTR-Crio. Dado que la disminución de la densidad de red fue muy similar para ambos, véase la Figura 3.13 (c, d ■), estas diferencias se pueden asociar con la fase extraída en tolueno, para la que las diferencias fueron notablemente mayores, véase la Figura 3.13 (a, b). El extracto en tolueno se relaciona con las cadenas poliméricas libres, que resultan de la rotura selectiva de los enlaces de entrecruzamiento (10,38,39). Estas cadenas libres actúan a modo de compatibilizante, ejerciendo la función de puentes físicos entre el GTR y la matriz elastomérica. De esta forma se

reduce la tensión interfacial, se mejora la interacción carga-matriz y, con ello, el comportamiento mecánico del compuesto de SBR (37,40,41).

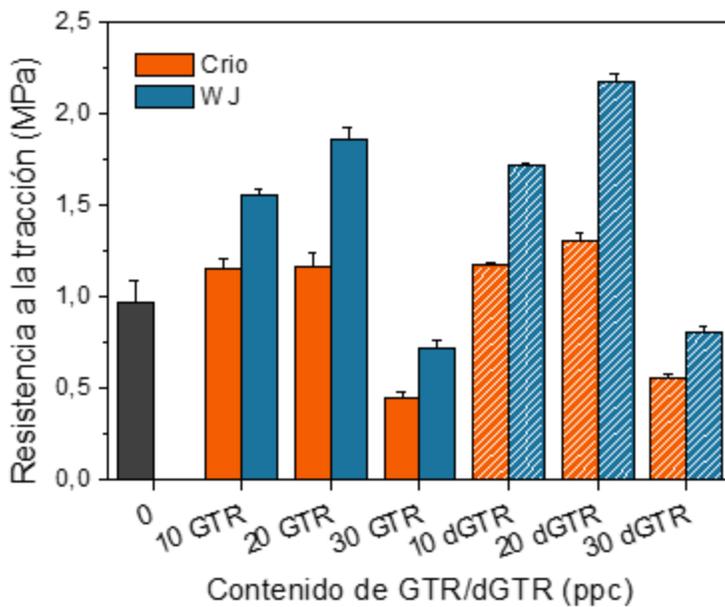


Figura 3.19 Resistencia a la tracción de compuestos de SBR con GTR y dGTR.

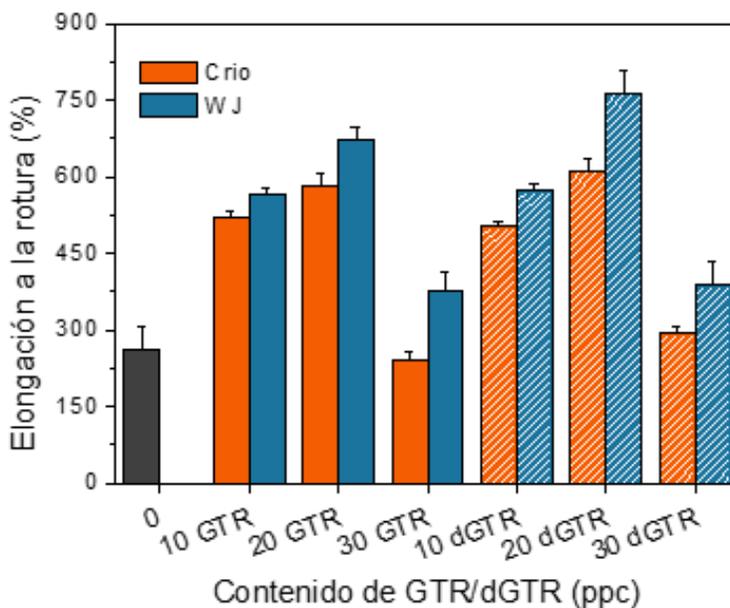


Figura 3.20 Elongación a la rotura de compuestos de SBR con GTR y dGTR.

Capacidad de reparación

En lo referente a la capacidad de reparación, la Figura 3.21 y la Figura 3.22 muestran la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura de las probetas reparadas, respectivamente. Si se analiza la resistencia a la tracción (véase Figura 3.21), llama la atención el cambio de tendencia observado en los compuestos con dGTR respecto a los de GTR. El aumento de la concentración de 10 a 20 ppc supone un incremento de la resistencia a la tracción en los compuestos cargados con dGTR, independientemente del tipo (Crio o WJ); para los compuestos con GTR se observó un deterioro de la propiedad. Se observó también un incremento en la elongación a la rotura en los compuestos cargados con el producto desvulcanizado, véase la Figura 3.22. Las propiedades mecánicas de la probeta reparada reflejan la efectividad del fenómeno de reparación. En este sentido, dado que los compuestos cargados con dGTR mostraron mayores valores tanto de resistencia a la tracción como de elongación a la rotura, se puede intuir que la desvulcanización del GTR favorece la reparación. Este hecho se puede atribuir al mayor contenido de radicales disulfuro y cadenas poliméricas libres. Durante la desvulcanización TM tuvo lugar la rotura selectiva de los enlaces de entrecruzamiento S-S, originando radicales disulfuro y liberando las cadenas poliméricas (42). La presencia de dichos radicales y cadenas libres, capaces de reorganizarse y formar nuevas interacciones, promueven la formación de enlaces químicos a través de la superficie dañada (9). Se favorece, por tanto, el fenómeno de reparación y, con ello, la recuperación de las propiedades mecánicas. Por otro lado, comparando dGTR-Crio y dGTR-WJ, se observa que el efecto de las características del tipo de GTR sigue estando presente. Como se puede observar en las figuras, las propiedades mecánicas de los compuestos cargados con el GTR desvulcanizado tipo WJ son mayores que para el tipo Crio.

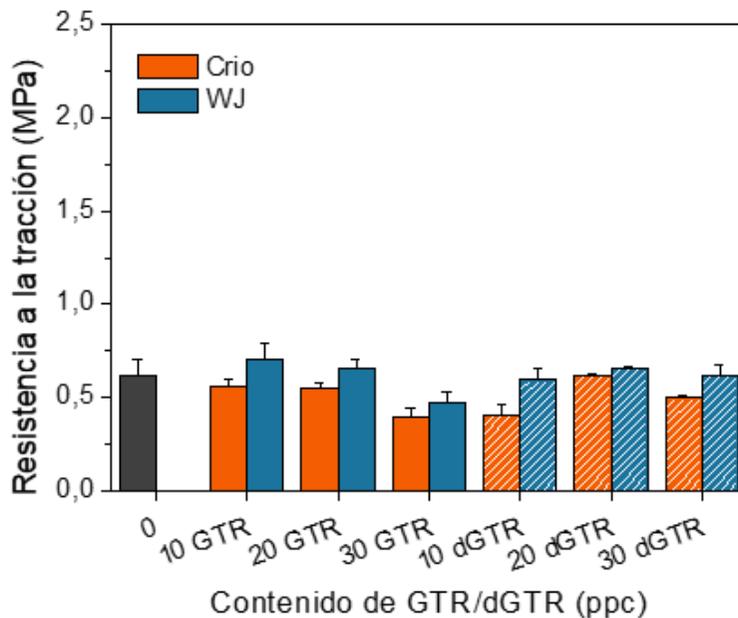


Figura 3.21 Resistencia a la tracción de compuestos de SBR reparados con GTR y dGTR.

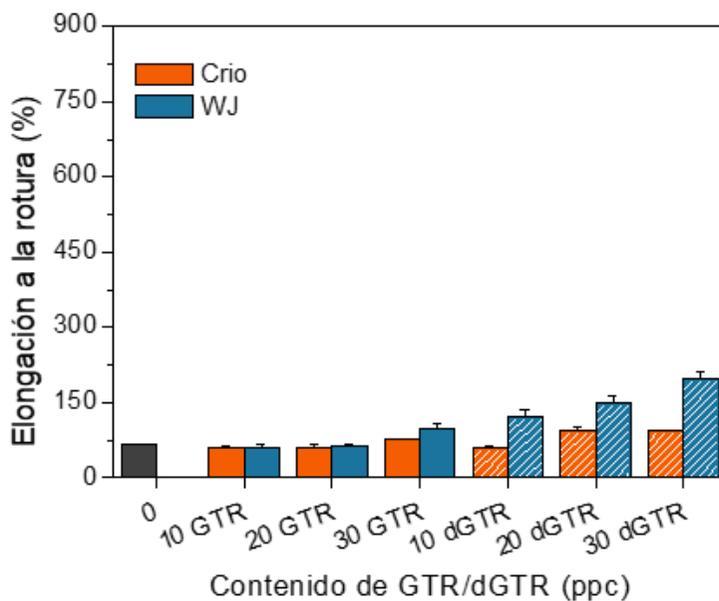


Figura 3.22 Elongación a la rotura de compuestos de SBR reparados con GTR y dGTR.

A modo de ejemplo, la Figura 3.23 y la Figura 3.24 muestran las curvas esfuerzo-deformación para los compuestos SBR cargados con 20 ppc de GTR y dGTR, respectivamente. Se puede ver que el SBR reparado (sin GTR/dGTR) sigue de cerca el comportamiento del SBR virgen, recuperando completamente el módulo elástico y el esfuerzo a bajas deformaciones (<100%). No obstante, la adición de cargas, ya sea GTR o dGTR, mostró un efecto diferente. A bajas deformaciones, todos los materiales reparados se igualaron a sus homólogos vírgenes. Sin embargo, a medida que las curvas evolucionaban, se observa una mejora en el nivel de tensión, especialmente para los compuestos SBR/dGTR, aunque el fallo se produce a deformaciones más bajas. Este comportamiento se atribuye a dos fenómenos. Por un lado, la presencia de cierta cantidad de azufre residual presente en el GTR y el dGTR facilita la formación de nuevos puentes S-S. Por otro lado, la presencia de cadenas poliméricas libres en el producto desvulcanizado (dGTR) promueve la formación de enredos (43). Estos dos efectos ejercieron una influencia positiva en el rendimiento de los compuestos SBR en las etapas iniciales de la deformación. Otros autores han reportado resultados similares (44).

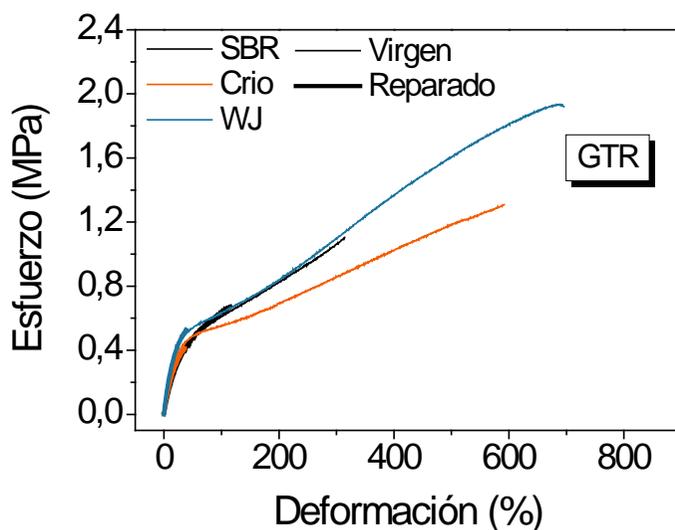


Figura 3.23 Curvas esfuerzo-deformación de los compuestos SBR cargados con GTR.

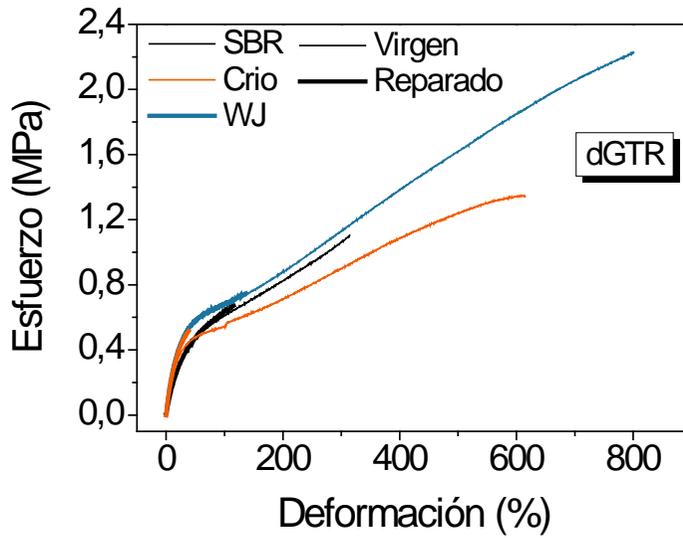


Figura 3.24 Curvas esfuerzo-deformación de los compuestos SBR cargados con dGTR.

La Figura 3.25 muestra la eficiencia de reparación con respecto a la resistencia a la tracción de los compuestos con GTR y dGTR de los tipos Crio y WJ, respectivamente. Así mismo, la Figura 3.26 muestra la eficiencia en función de la recuperación de la elongación a la rotura.

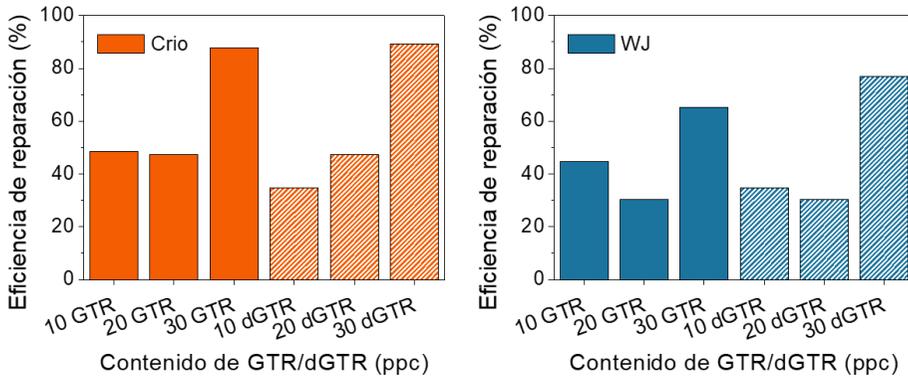


Figura 3.25 Eficiencia de reparación en función de la resistencia a la tracción, de los compuestos de SBR con GTR y dGTR.

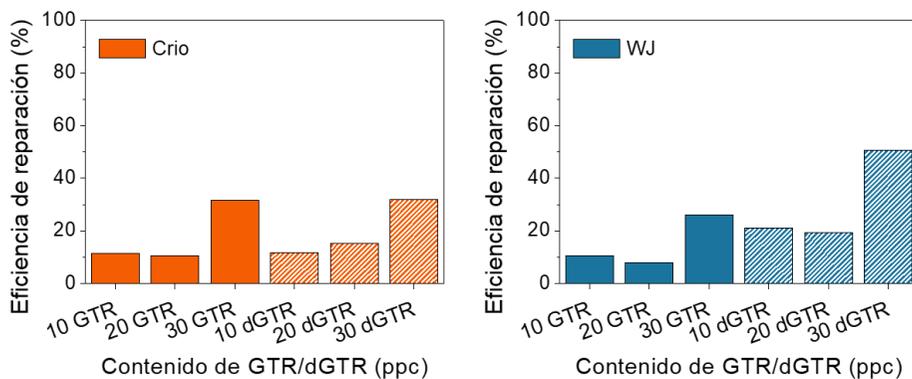


Figura 3.26 Eficiencia de reparación en función de la elongación a la rotura, de compuestos de SBR con GTR y dGTR.

Se observa que, al igual que para los compuestos con GTR, la tendencia es que a mayor contenido de dGTR, mayor es la eficiencia de reparación de las propiedades mecánicas. La reparación requiere de movilidad molecular (45). Durante la desvulcanización TM tiene lugar la escisión homolítica selectiva de los enlaces de entrecruzamiento S-S (25–27), permitiendo así el flujo viscoso y mejorando la movilidad de las cadenas poliméricas libres (7). En consecuencia, la interdifusión de las cadenas de caucho, véase la Figura 3.27, y la reformación de los enlaces S-S rotos en la interfaz reparada se ven favorecidos (9). Los resultados previos reportados por Hernández y col. permiten corroborar esta tendencia. En dicho estudio, se incorporó un agente de acoplamiento a compuestos autorreparables de SBR-GTR. Se reportó un aumento de 80% en la resistencia a la tracción sin detrimento de la eficiencia de reparación, que se mantuvo en torno al 50%. La reparación de los compuestos se relacionó con la presencia de radicales disulfuros. Estos radicales se combinan con los radicales de la cadena polimérica y con otros radicales disulfuros, lo que permite reestablecer enlaces químicos en la interfase dañada (9).

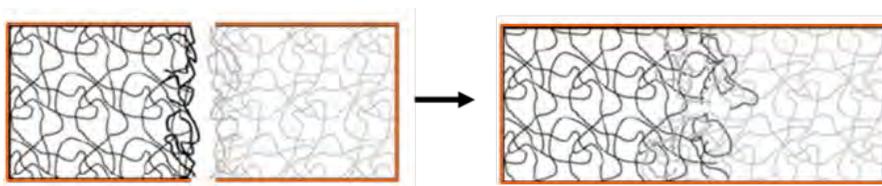


Figura 3.27 Representación esquemática del fenómeno de reparación basado en la interdifusión de cadenas poliméricas (46).

Finalmente, la Figura 3.28 muestra los valores de la eficiencia global de reparación con base en las dos propiedades estudiadas. Se evidencia una vez más el antagonismo entre la resistencia mecánica y la capacidad de reparación de los compuestos de SBR cargados con material desvulcanizado.

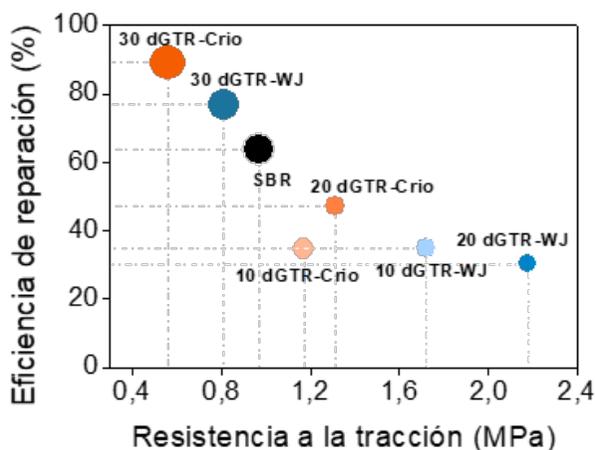


Figura 3.28 Eficiencia de reparación global de los compuestos de SBR. El diámetro del símbolo está escalado de acuerdo con la recuperación de la elongación a la rotura.

Las conclusiones, por tanto, tras el estudio del comportamiento mecánico y de la capacidad de autorreparación de un caucho SBR cargado con GTR desvulcanizado (dGTR) son:

SBR cargado con dGTR

- La desvulcanización mejora la compatibilidad entre el polvo de caucho de neumático y la matriz de SBR, mejorando notablemente su dispersión.
- La desvulcanización parcial del GTR mejora tanto el comportamiento mecánico como la capacidad de reparación de los compuestos de SBR.

3.5. RESUMEN Y PRINCIPALES CONCLUSIONES

En este capítulo se ha determinado que las diferencias entre productos de caucho molido (GTR) van más allá de su tamaño de partícula. El área superficial, la composición y el grado de oxidación son características que afectan significativamente en etapas posteriores de su reciclaje. Se ha demostrado que estas diferencias influyen en los procesos de desvulcanización,

condicionando la disminución de la densidad de entrecruzamiento de la red y la selectividad de los productos desvulcanizados (dGTR). Por ello, el proceso de molienda y el de desvulcanización deberían ser considerados en conjunto.

Además, se ha determinado que las características del GTR influyen sobre las propiedades de autorreparación de compuestos de SBR. La incorporación de GTR a un caucho SBR mejora tanto su comportamiento mecánico como su capacidad de reparación. Mas allá, la desvulcanización parcial del GTR mejora la compatibilidad de la carga con la matriz de SBR, realzando tanto la resistencia mecánica como la capacidad de reparación del compuesto.

Por tanto, la incorporación de partículas de caucho de NFU parece ser una estrategia efectiva para abordar, por un lado, el principal reto al que se enfrentan hoy los materiales autorreparables, lograr un compromiso entre comportamiento mecánico y capacidad de reparación, y, por otro lado, el reto de aprovechar y valorizar el residuo de neumático.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Shulman VL. Tire Recycling. In: Shulman VL, editor. Waste. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; 2019. p. 489–515.
 2. Nuzaimah M, Sapuan SM, Nadlene R, Jawaid M. Recycling of waste rubber as fillers: A review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018 Jun;368:012016.
 3. Seghar S, Asaro L, Rolland-Monnet M, Aït Hocine N. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. Resources, Conservation and Recycling. 2019 May;144:180–6.
 4. Hong CK, Isayev AI. Continuous ultrasonic devulcanization of NR/SBR blends. Journal of Applied Polymer Science. 2002 Jan 3;83(1):160–8.
 5. Colom X, Marín-Genescà M, Mujal R, Formela K, Cañavate J. Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time. Journal of Composite Materials. 2018 Sep 1;52(22):3099–108.
-

6. Sienkiewicz M, Kucinska-Lipka J, Janik H, Balas A. Progress in used tyres management in the European Union: A review. *Waste Management*. 2012 Oct;32(10):1742–51.
 7. Ramarad S, Khalid M, Ratnam CT, Chuah AL, Rashmi W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science*. 2015 Jul;72:100–40.
 8. Asaro L, Gratton M, Seghar S, Ait Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018 Jun;133:250–62.
 9. Hernández Santana M, Huete M, Lameda P, Araujo J, Verdejo R, López-Manchado MA. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *European Polymer Journal*. 2018 Sep;106:273–83.
 10. Bilgili E, Arastoopour H, Bernstein B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process. *Powder Technology*. 2001 Apr;115(3):277–89.
 11. Li GY, Koenig JL. A Review of Rubber Oxidation. *Rubber Chemistry and Technology*. 2005 May 1;78(2):355–90.
 12. Araujo-Morera J, Verdejo R, López-Manchado MA, Hernández Santana M. Sustainable mobility: The route of tires through the circular economy model. *Waste Management*. 2021 May;126:309–22.
 13. Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B, Zemek J, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014 Aug;195:145–54.
 14. Drewniak S, Muzyka R, Stolarczyk A, Pustelny T, Kotyczka-Morańska M, Setkiewicz M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors*. 2016 Jan 15;16(1):103.
 15. Zefeng W, Yong K, Zhao W, Yi C. Recycling waste tire rubber by water jet pulverization: powder characteristics and reinforcing performance
-

- in natural rubber composites. *Journal of Polymer Engineering*. 2018 Jan 26;38(1):51–62.
16. Hernández Santana M, Huete M, Lameda P, Araujo J, Verdejo R, López-Manchado MA. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *European Polymer Journal*. 2018 Sep;106:273–83.
 17. Ghorai S, Mondal D, Hait S, Ghosh AK, Wiessner S, Das A, et al. Devulcanization of Waste Rubber and Generation of Active Sites for Silica Reinforcement. *ACS Omega*. 2019 Oct 29;4(18):17623–33.
 18. Carli LN, Bianchi O, Mauler RS, Crespo JS. Crosslinking kinetics of SBR composites containing vulcanized ground scraps as filler. *Polymer Bulletin*. 2011 Nov 2;67(8):1621–31.
 19. Formela K, Formela M, Thomas S, Haponiuk J. Styrene-Butadiene Rubber/Modified Ground Tire Rubber Blends Co-Vulcanization: Effect of Accelerator Type. *Macromolecular Symposia*. 2016 Mar;361(1):64–72.
 20. Choi SS, Park BH, Song H. Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber(SBR) compound reinforced with carbon black or silica. *Polymers for Advanced Technologies*. 2004 Mar;15(3):122–7.
 21. Hernández Santana M, den Brabander M, García S, van der Zwaag S. Routes to Make Natural Rubber Heal: A Review. *Polymer Reviews*. 2018 Oct 2;58(4):585–609.
 22. Utrera-Barrios S, Verdejo R, López-Manchado MA, Hernández Santana M. Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: a review. *Materials Horizons*. 2020;7(11):2882–902.
 23. Canadell J, Goossens H, Klumperman B. Self-Healing Materials Based on Disulfide Links. *Macromolecules*. 2011 Apr 26;44(8):2536–41.
 24. Ling L, Li J, Zhang G, Sun R, Wong CP. Self-Healing and Shape Memory Linear Polyurethane Based on Disulfide Linkages with Excellent Mechanical Property. *Macromolecular Research*. 2018 Apr 27;26(4):365–73.
-

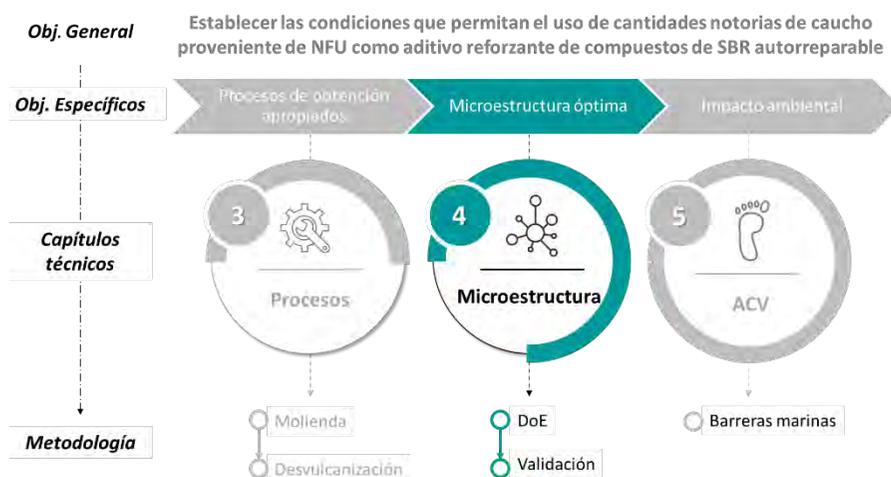
25. Guo L, Wang C, Lv D, Ren D, Zhai T, Sun C, et al. Rubber reclamation with high bond-breaking selectivity using a low-temperature mechanochemical devulcanization method. *Journal of Cleaner Production*. 2021 Jan;279:123266.
 26. Seghar S, Asaro L, Rolland-Monnet M, Aït Hocine N. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resources, Conservation and Recycling*. 2019 May;144:180–6.
 27. Simon DÁ, Bárány T. Effective thermomechanical devulcanization of ground tire rubber with a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*. 2021 Aug;190:109626.
 28. Aoudia K, Azem S, Aït Hocine N, Gratton M, Pettarin V, Seghar S. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Management*. 2017 Feb;60:471–81.
 29. Imbernon L, Norvez S. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle. *European Polymer Journal*. 2016 Sep;82:347–76.
 30. Colom X, Faliq A, Formela K, Cañavate J. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. *Polymer Testing*. 2016 Jul;52:200–8.
 31. Formela K, Hejna A, Zedler L, Colom X, Canavate J. Microwave treatment in waste rubber recycling – recent advances and limitations. *Express Polymer Letters*. 2019;13(6):565–88.
 32. Ghosh J, Ghorai S, Bhunia S, Roy M, De D. The role of devulcanizing agent for mechanochemical devulcanization of styrene butadiene rubber vulcanizate. *Polymer Engineering & Science*. 2018 Jan;58(1):74–85.
 33. Ghorai S, Bhunia S, Roy M, De D. Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals. *Polymer Degradation and Stability*. 2016 Jul;129:34–46.
-

34. Buitrago-Suescún O, Britto R. Devulcanization of ground tire rubber: thermo-oxidation followed by microwave exposure in the presence of devulcanizing agent. *Iranian Polymer Journal*. 2020 Jul 2;29(7):553–67.
 35. Sreeja TD, Kutty SKN. Studies on Acrylonitrile Butadiene Rubber/Reclaimed Rubber Blends. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2002 Apr 16;34(2):145–55.
 36. Sreeja TD, Kutty SKN. Styrene butadiene rubber/reclaimed rubber blends. *International Journal of Polymeric Materials*. 2003 Jan;52(7):599–609.
 37. Mangaraj D. Rubber Recycling by Blending with Plastics. In: *Rubber Recycling*. CRC Press Boca Raton. De SK, Isayev A, Khait K, editors. FL, USA; 2005.
 38. Edwards DW, Danon B, van der Gryp P, Görgens JF. Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and mechanochemical devulcanization processes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016 Oct 5;133(37).
 39. Saiwari S, Dierkes WK, Noordermeer JWM. Devulcanization of whole passenger car tire material. *KGK Kautsch Gummi Kunstst*. 2013;66:20–5.
 40. Shi J, Jiang K, Ren D, Zou H, Wang Y, Lv X, et al. Structure and performance of reclaimed rubber obtained by different methods. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013 Aug 5;129(3):999–1007.
 41. Adhikari B. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*. 2000 Sep;25(7):909–48.
 42. Yazdani H, Karrabi M, Ghasmi I, Azizi H, Bakhshandeh GR. Devulcanization of waste tires using a twin-screw extruder: The effects of processing conditions. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2011 Mar;17(1):64–9.
 43. Alonso Pastor LE, Núñez Carrero KC, Araujo-Morera J, Hernández Santana M, Pastor JM. Setting Relationships between Structure and Devulcanization of Ground Tire Rubber and Their Effect on Self-Healing Elastomers. *Polymers (Basel)*. 2021 Dec 21;14(1):11.
-

44. Zhang Y, Zhang Z, Wemyss AM, Wan C, Liu Y, Song P, et al. Effective Thermal-Oxidative Reclamation of Waste Tire Rubbers for Producing High-Performance Rubber Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020 Jun 22;8(24):9079–87.
 45. Hernández M, Grande AM, Dierkes W, Bijleveld J, van der Zwaag S, García SJ. Turning Vulcanized Natural Rubber into a Self-Healing Polymer: Effect of the Disulfide/Polysulfide Ratio. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016 Oct 3;4(10):5776–84.
 46. Zhang H, Lamnawar K, Maazouz A. Rheological modeling of the diffusion process and the interphase of symmetrical bilayers based on PVDF and PMMA with varying molecular weights. *Rheologica Acta*. 2012 Aug 28;51(8):691–711.
-

Capítulo 4

Estudio de las características estructurales del GTR y dGTR para su aprovechamiento como refuerzo



Contenido

4.1. Introducción	111
4.2. DoE aplicado al GTR y dGTR.....	112
4.3. Validación del DoE.....	137
4.3.1. Incorporación de cargas elastoméricas con diferentes densidades de red al SBR autorreparable	137
4.3.2. Compuestos autorreparables cargados con el dGTR óptimo	145
4.4. Conclusiones.....	153
4.5. Bibliografía.....	154

4.1. INTRODUCCIÓN

La desvulcanización del caucho se define como la rotura selectiva de los enlaces de entrecruzamiento (S-S y C-S) para recuperar parcial o totalmente la plasticidad del caucho previa a la vulcanización (1,2). Sin embargo, en la práctica, en los principales procesos -aquellos basados en técnicas físicas, químicas y físico-químicas- la desvulcanización compite con la rotura de las cadenas poliméricas (C-C) (1,2). Los procesos en los que ocurre tanto la rotura de los enlaces de entrecruzamiento como la de la cadena polimérica se denominan procesos de recuperación; aunque es común utilizar el término desvulcanización indistintamente (1). Ambos fenómenos, rotura de los enlaces de entrecruzamiento y rotura de las cadenas poliméricas disminuyen la densidad de red del caucho de neumático, mejorando su procesabilidad y compatibilidad con otras matrices poliméricas (1-3). Además, los procesos de desvulcanización conocidos, independientemente de la técnica o principio en el que estén basados, la rotura de la red entrecruzada no es total. Dependiendo del tipo de caucho y del proceso y sus condiciones, la disminución de la densidad de red varía (4-8). Por consiguiente, al igual que ocurre con el GTR, no todos los productos desvulcanizados (dGTR) tienen las mismas características, i.e. selectividad, disminución de la densidad de red. En el dGTR se suman las particularidades del GTR (morfología, composición, grado de oxidación) con las de la desvulcanización (selectividad, disminución de red) y, por lo tanto, surge la pregunta: ¿Qué combinación de características permiten el aprovechamiento de cantidades significativas de caucho de neumático como aditivo de refuerzo en compuestos autorreparables de caucho?

Por tanto, se planteó un trabajo de investigación enfocado en relacionar las características estructurales del GTR y dGTR con las propiedades, mecánicas y de reparación, de los compuestos de SBR. El objetivo último es llegar a determinar cuáles características permiten incorporar, como aditivo de refuerzo en el compuesto autorreparable de SBR, cantidades significativas de caucho procedente del NFU. A continuación, se enlistan los pasos seguidos para su consecución:

- I. Se planteó un diseño de experimentos (DoE) para determinar la influencia de las características estructurales del GTR y dGTR en el comportamiento mecánico y la capacidad de reparación de los compuestos de SBR.
- II. Se obtuvieron y caracterizaron las muestras y materiales requeridos en el diseño de experimento propuesto.
- III. Se identificaron cuáles son las características estructurales del GTR y dGTR que permiten mejorar el desempeño mecánico y de la capacidad de reparación del caucho SBR autorreparable.
- IV. Se validaron los resultados del DoE, para ello:
 - i. Se utilizó, como aditivo reforzante, caucho SBR virgen con distintas densidades de red, los cuales fueron sintetizados controlando los parámetros experimentales para simular la estructura del GTR/dGTR.
 - ii. Se prepararon y caracterizaron compuestos autorreparables de SBR cargados con partículas de caucho de neumático con las características óptimas. Además, tras el estudio de estos compuestos, se concluyó cual es el efecto de incorporar partículas de caucho de neumático sobre el comportamiento mecánico y la capacidad de reparación.

4.2. DoE APLICADO AL GTR Y dGTR

El diseño de experimentos (DoE) es una técnica estadística que nos permite determinar y entender cómo determinados factores influyen en las variables de interés o de estudio, llegando a conclusiones válidas y objetivas (9). El DoE se aplicó, por tanto, para conocer el impacto que las características estructurales del GTR y dGTR tienen sobre el comportamiento mecánico y la capacidad de reparación del compuesto de SBR.

Las pautas generales para diseñar experimentos se agrupan en la Tabla 4.1 (9).

Tabla 4.1 Pautas generales para diseñar experimentos.

-
1. Identificación y exposición del problema
 2. Elección de los factores, los niveles y los rangos
 3. Selección de la(s) variable(s) respuesta(s)
 4. Elección del diseño experimental
 5. Realización del experimento
 6. Análisis estadístico de los datos
 7. Conclusiones
-

1. Identificación y enumeración del problema. Lo primero es identificar el problema y desarrollar una enumeración clara de este (9). En el caso que nos ocupa, el problema que se quiere abordar es la determinación del impacto de las características microestructurales del GTR desvulcanizado en el desempeño mecánico y en la capacidad de reparación de un caucho SBR autorreparable.

2. Elección de los factores, los niveles y los rangos. Los factores se definen como variables de interés para el experimentador cuyo posible efecto sobre la respuesta se quiere estudiar (9). Los factores pueden ser cualitativos o cuantitativos. Es frecuente encontrar que hay muchos posibles factores en el diseño, por lo que es conveniente contar con alguna clasificación adicional de los mismos. Una clasificación útil es distinguir entre aquellos factores que se mantienen constante y aquellos que se permite variar. Los factores que se mantienen constantes son variables que pueden tener cierto efecto sobre la respuesta, pero que para fines del experimento se mantendrán fijos a un nivel específico (9). Una vez seleccionado los factores del diseño, se deben elegir el número de niveles de estos y los rangos en los que se variarán los factores (9,10). La Tabla 4.2 agrupa los factores, niveles y rangos del diseño planteado en la tesis.

Tabla 4.2 Factores, niveles y rangos del DoE planteado.

Factor	Niveles	Rango
A: Área superficial	-1	Crio (BET = 0,0209 m ² /g)
	+1	WJ (BET=0,1696 m ² /g)
B: Concentración de la carga	-1	5 ppc
	+1	30 ppc
C: Disminución de la densidad de red	-1	0 %
	+1	50 %
D: Selectividad del proceso de desvulcanización	-1	0 %
	+1	100

3. Selección de las variables respuesta. Las variables respuesta elegidas fueron el módulo al 50 % de deformación, la elongación a la rotura y la resistencia a la tracción de probetas en estado virgen y reparado. Al igual que el capítulo anterior, estas propiedades se relacionaron con el desempeño mecánico y la capacidad de reparación.

4. Elección del diseño experimental. No fue posible llevar a cabo un único diseño que contemple todos los factores, véase la Tabla 4.3. El motivo de esto fue, por un lado, que algunas muestras eran incoherentes, dado el planteamiento -por ejemplo, Factor C (Disminución de la densidad de red) = 50% y Factor D (Selectividad) = 100%, véase Tabla 4.3. Por otro lado, el empleo de un único proceso de desvulcanización limitó el número de muestras diferentes que pueden ser obtenidas. Aunque la aplicación de otras técnicas de desvulcanización podrían ofrecer una gama más amplia de muestras (11,12), circunstancias como la contaminación de las muestras por la presencia de los agentes de desvulcanización o diferentes alteraciones en la morfología de las muestras por el empleo de máquinas diversas, entre otros, podrían hacer más compleja la comparación. Por ello sólo se utilizó un tipo de proceso de desvulcanización. No fue posible, por tanto, obtener todas las combinaciones que resultarían del estudio combinado de los cuatro factores. Como solución, se plantearon dos diseños, manteniendo constante los factores no incluidos.

Los diseños considerados se muestran en la Tabla 4.4 y la Tabla 4.5 y la Tabla 4.6 muestran las matrices de experimentos de los DoEs 1 y 2 respectivamente. Además, la Figura 4.1 muestra un resumen esquemático del planteamiento.

Tabla 4.3 Matriz de experimentos del diseño factorial 2⁴.

n	FACTOR				Muestra
	A	B (ppc)	C (%)	D (%)	
1	Crio	5	0	0	GTR-Crio
2	WJ	5	0	0	GTR-WJ
3	Crio	10	0	0	GTR-Crio
4	WJ	10	0	0	GTR-WJ
5	Crio	5	50	0	dCrio_190 °C
6	WJ	5	50	0	dWJ_186 °C
7	Crio	10	50	0	dCrio_190 °C
8	WJ	10	50	0	dWJ_186 °C
9	Crio	5	0	100	Incoherente
10	WJ	5	0	100	Incoherente
11	Crio	10	0	100	Incoherente
12	WJ	10	0	100	Incoherente
13	Crio	5	50	100	-
14	WJ	5	50	100	dWJ_120 °C
15	Crio	10	50	100	-
16	WJ	10	50	100	dWJ_120 °C

Tabla 4.4 Factores considerados en cada uno de los diseños de experimentos realizados.

		DoE-1	DoE-2
		FACTORES	Variables
Constantes	Selectividad		Área superficial Disminución red

Tabla 4.5 Matriz de experimentos y muestras involucradas en el DoE-1.

n	FACTOR			MUESTRA
	A	B	C	
	Área superficial	Concentración carga	Disminución red	
1	Crio	5	0 %	GTR-Crio
2	WJ	5	0 %	GTR-WJ
3	Crio	30	0 %	GTR-Crio
4	WJ	30	0 %	GTR-WJ
5	Crio	5	50 %	dCrio-190°C
6	WJ	5	50 %	dWJ-186°C
7	Crio	30	50 %	dCrio-190°C
8	WJ	30	50 %	dWJ-186°C

Tabla 4.6 Matriz de experimentos y muestras involucradas en el DOE-2.

n	FACTOR		MUESTRA
	A	B	
	Concentración Carga	Selectividad	
1	5 ppc	0 %	dWJ-186 °C
2	30 ppc	0 %	dWJ-186 °C
3	5 ppc	100 %	dWJ-120 °C
4	30 ppc	100 %	dWJ-120 °C

Obtención de las muestras

A continuación, se pasa a comentar cómo se obtuvieron las muestras requeridas en el DoE y los aspectos relacionados con su caracterización.

Primeramente, se obtuvo un abanico de muestras desvulcanizadas, con el fin de lograr dGTRs con valores diferentes de disminución de densidad de red y selectividad. Las muestras fueron obtenidas mediante el proceso de desvulcanización termo-mecánico principalmente porque, como se vio en el Capítulo 3, es poco sensible al tipo de GTR y permite obtener productos desvulcanizados similares con los dos tipos de GTR (Crio y WJ). Para ello se varió la temperatura del equipo. Se tomo la temperatura media de la muestra durante cada proceso como referencia. Así, se seleccionaron muestras con una diferencia de temperatura de ~30 °C. La Figura 4.2 agrupa las muestras y los resultados de la caracterización.

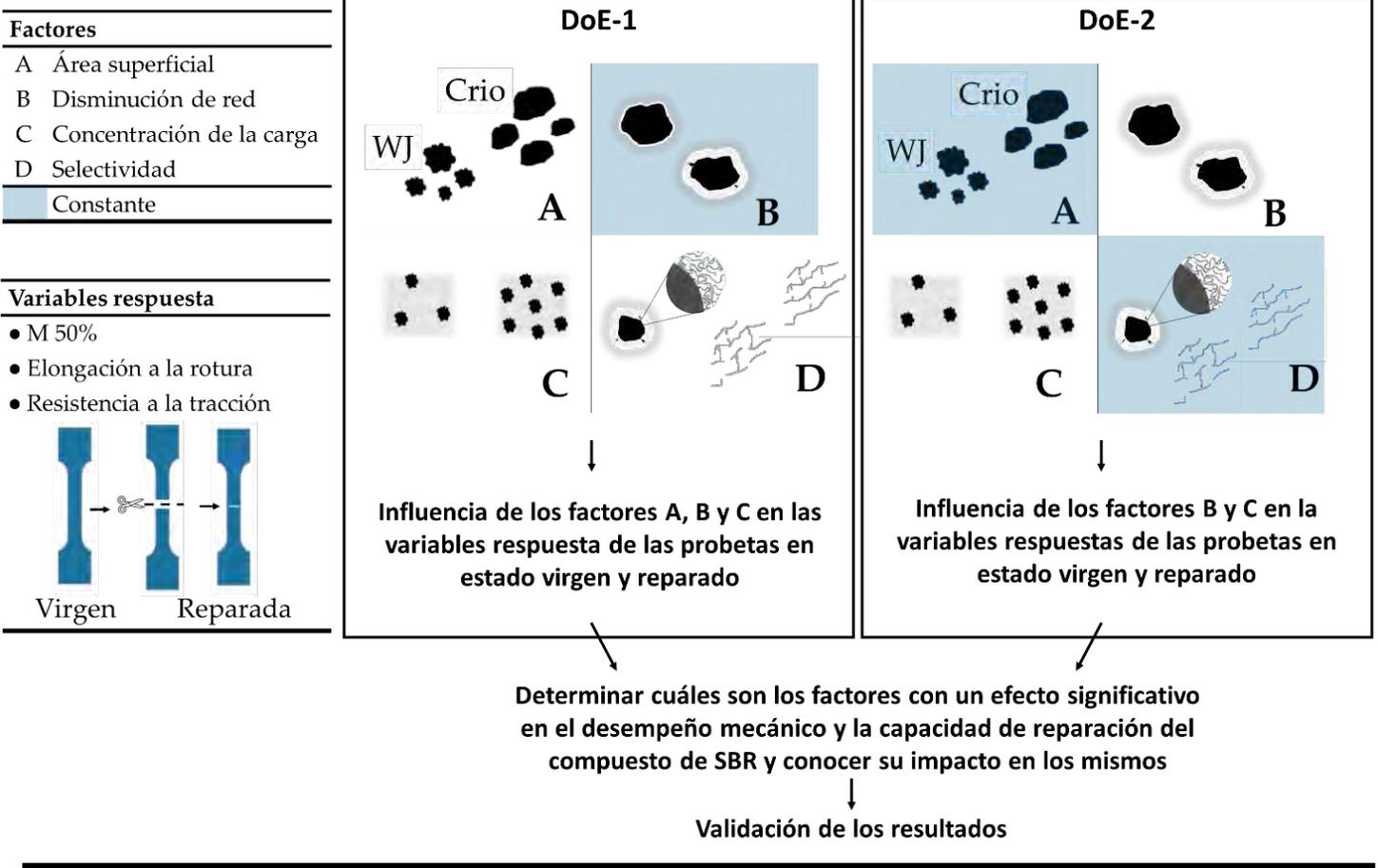


Figura 4.1 Resumen esquemático del planteamiento del DoE.

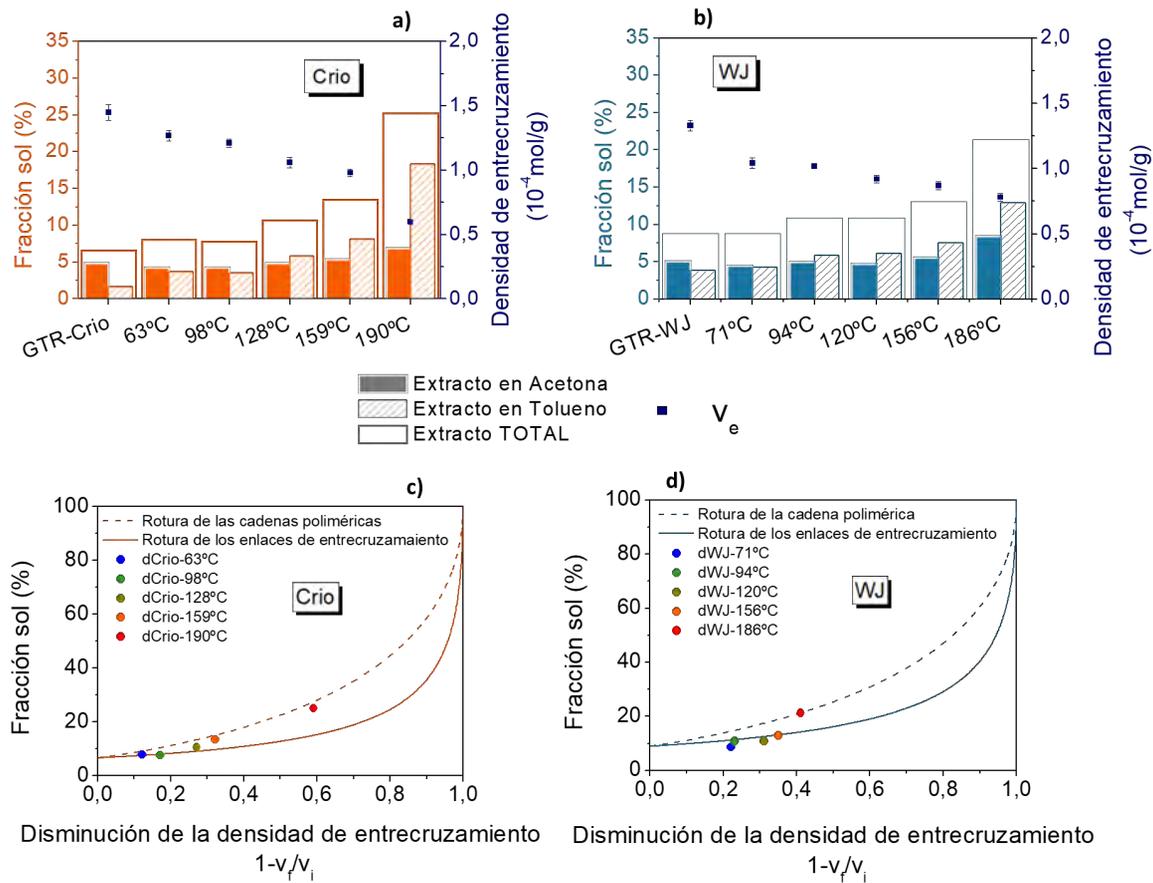


Figura 4.2 Fracción sol, densidad de entrecruzamiento (a, b) y gráficos de Horikx (c, d) de las muestras desvulcanizadas obtenidas.

Prestando atención a la fracción sol y a la densidad de entrecruzamiento, véase Figura 4.2 (a, b), se observa que con el aumento de la temperatura el extracto total aumenta y la densidad de entrecruzamiento disminuye. Esto es indicativo de que en el rango de temperaturas en el que hemos trabajado, se está produciendo la rotura de la estructura entrecruzada. En esos mismos gráficos se puede observar que en todo el rango de temperaturas tiene lugar el aumento del extracto en tolueno. Sin embargo, el extracto en acetona solo aumenta en las temperaturas más elevadas. Dado que el extracto en acetona se relaciona con moléculas de menor peso molecular (4,5,13), esto es indicativo de que a esas temperaturas estaría ocurriendo la rotura de las cadenas poliméricas, cuyo producto son moléculas de menor peso molecular (14). Esto explica el aumento brusco del extracto total y la acentuada disminución de la densidad de entrecruzamiento observado para las mayores temperaturas, consecuencia de que dos fenómenos de rotura están teniendo lugar. El gráfico de Horikx permite distinguir estos dos fenómenos (15), véase Figura 4.2 (c, d). Puede observarse que en las muestras tratadas a bajas temperaturas únicamente ocurre la rotura de los enlaces de entrecruzamiento (desvulcanización selectiva) (16) y que a altas temperaturas se suma la rotura de las cadenas poliméricas (17,18). La tendencia con la temperatura de los fenómenos de rotura de la red entrecruzada se debe a la energía de enlace (19,20). La Tabla 4.7 agrupa los enlaces de los elementos que constituyen el caucho y el valor de su energía de enlace (1,21,22).

Tabla 4.7 Energías de enlace de los elementos que forman el caucho.

S-S	C-S	C-C
268 kJ/mol	285 kJ/mol	346 kJ/mol

Los enlaces S-S y C-S, que son los que tienen menor energía de enlace, están involucrados en el fenómeno de rotura de los enlaces de entrecruzamiento (19,20). Por otro lado, la rotura de las cadenas poliméricas supone la rotura del enlace C-C (19,20) con una energía mayor. Por ello, este fenómeno se observó a temperaturas más altas. Las mayores disminuciones de la densidad de entrecruzamiento -véase el eje de abscisas de los gráficos de Horikx, Figura 4.2 (b)- ocurren a temperaturas altas dado que están teniendo lugar simultáneamente los dos fenómenos, la rotura de los enlaces de entrecruzamiento y la cadena polimérica.

La rotura de las cadenas poliméricas deteriora las propiedades del caucho del GTR (1,21). No obstante, el proceso de desvulcanización termo-mecánico supone un aumento de la eficacia del proceso, logrando mayores disminuciones de la densidad de entrecruzamiento. Por lo tanto, no es evidente que la rotura de las cadenas polimérica del caucho del GTR conlleve a un deterioro de las propiedades del compuesto autorreparable, ya que la mayor disminución de la densidad de red que se logra pudiera resultar beneficiosa, para el objetivo de esta investigación. Más adelante, en este capítulo, se volverá sobre esta cuestión.

Mediante el proceso termo-mecánico se logró, por tanto, obtener muestras de GTR desvulcanizado con características microestructurales diferentes. Para los dos tipos de GTR se obtuvieron muestras con diferentes disminuciones de densidad de entrecruzamiento y selectividad. Estas muestras se utilizaron para determinar el efecto de las características estructurales del GTR y dGTR en el desempeño mecánico y la capacidad de reparación del SBR autorreparable mediante la metodología del diseño de experimentos (DoE). Las muestras requeridas en los DoE 2 y 1 se muestran en la Figura 4.3 y la Figura 4.4 respectivamente.

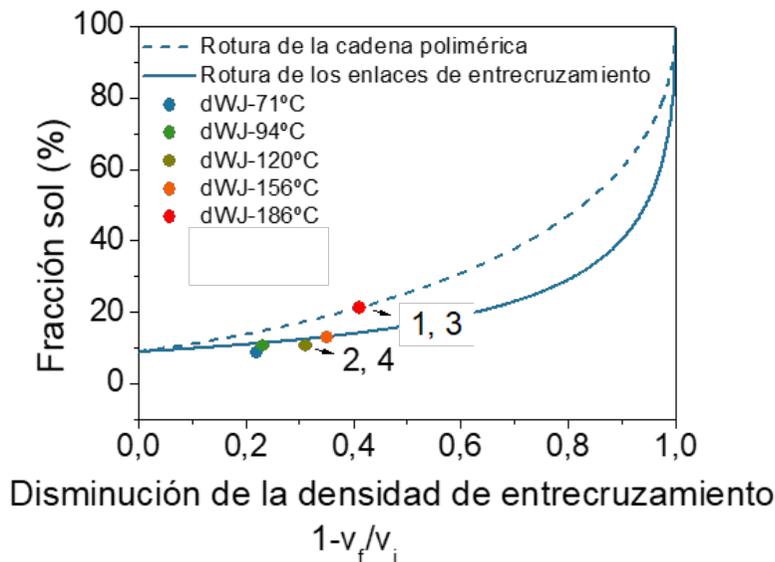


Figura 4.3 Diagramas de Horikx en los que se indican las muestras desvulcanizadas (dGTRs) involucradas en el DoE-2. El número corresponde con el experimento, véase la Tabla 4.6.

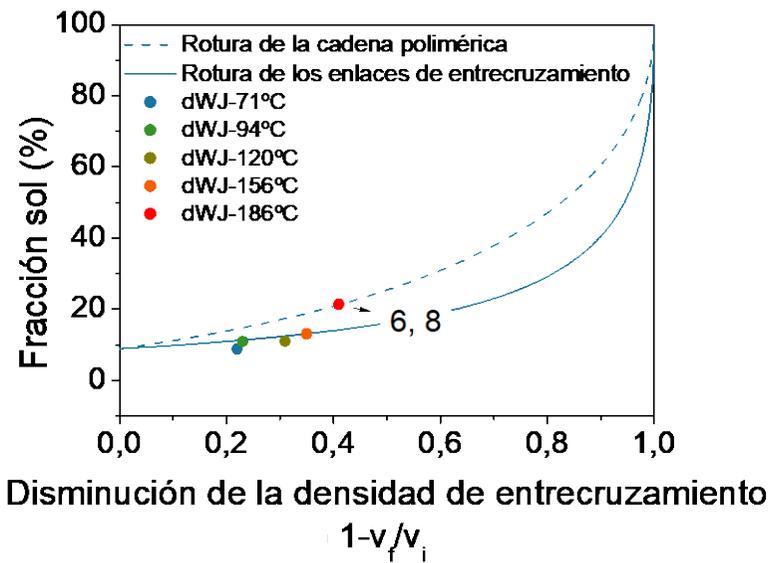
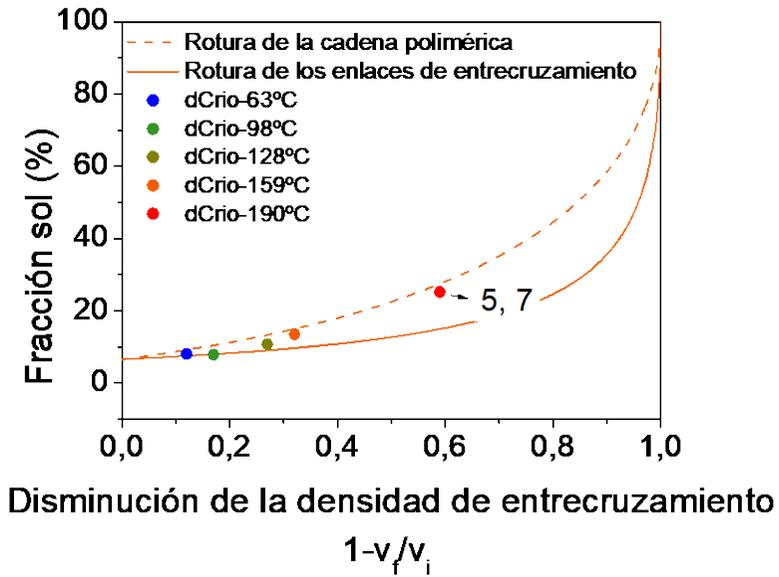


Figura 4.4 Diagramas de Horikx en los que se indican las muestras desvulcanizadas (dGTRs) involucradas en el DoE-1. El número corresponde con el experimento, véase la Tabla 4.5.

5. Realización del experimento. El procedimiento seguido fue el mismo que el descrito en el Capítulo 3. Se formularon y vulcanizaron compuestos de SBR autorreparable con GTR y dGTR. La Tabla 4.8 muestra la formulación de los compuestos. En esta tabla se puede ver también cuáles fueron las muestras GTR y dGTR involucradas.

Tabla 4.8 Formulación de los compuestos SBR con los que se llevó a cabo el DoE.

Formulación base		Cargas	
Elemento	Concentración (ppc)	Referencia	
SBR	100	GTR-Crio	dWJ-120°C
ZnO	5	dCrio-190°C	dWJ-186°C
SA	1	GTR-WJ	
CBS	1		
S	1		
Carga	5	30	

6. Análisis estadístico de los datos y; 7. Conclusiones. El análisis se realizó con el software Minitab17. Para cada uno de los diseños se evaluaron el diagrama de Pareto, el gráfico de efectos principales y, en el caso de requerirse, el gráfico de interacciones. A continuación se presentan el análisis correspondiente.

DoE-1: Resultados y discusión

Compuesto virgen

La Figura 4.5 muestra los diagramas de Pareto de los efectos y la Figura 4.6 de los efectos estandarizados del DOE-1. Los diagramas de Pareto permiten conocer la magnitud e importancia del efecto asociado a cada uno de los factores e interacciones (23). Este diagrama organiza gráficamente los datos de forma que estos queden en orden de importancia de manera descendiente (24,25). El diagrama lo componen barras, que indican la magnitud de los

efectos, y una línea, que permite conocer la importancia de los factores e interacciones. En el diagrama de Pareto, el *software* establece un límite de significancia (línea roja vertical) para todos los efectos. Para establecer este límite se debe indicar un nivel de significancia o alfa (α). Un valor de estándar de α es 0,05, que corresponde con un nivel de confianza del 95 % (26,27). Una vez definido el límite en el diagrama de Pareto, todos los factores o interacciones con efectos estandarizados por debajo de este serán excluidos ya que su efecto no es estadísticamente significativo. A partir del diagrama de los efectos, Figura 4.5, y excluyendo, de uno en uno, los factores sin un efecto significativo (sin importancia), es decir, aquellos que no sobrepasan el límite de significancia (línea roja vertical), se llega al diagrama de Pareto de los efectos estandarizados, Figura 4.6, el cual indica que efectos son estadísticamente significativos y la magnitud de cada uno de ellos (28). Para el caso particular que nos ocupa, en lo referente a los diagramas de Pareto de los efectos estandarizado para la variable respuesta: Resistencia a la tracción, véase la Figura 4.6, los tres factores (A: Área superficial, B: Concentración de la carga y C: Disminución de la densidad de entrecruzamiento) tienen un efecto significativo sobre la propiedad resistencia a la tracción de la probeta virgen. También lo tienen las interacciones AC y AB, que comentaremos más adelante. Respecto a los factores, también es claro que el efecto del factor C es notablemente mayor que el resto. Por consiguiente, frente al área superficial y a la concentración de la carga, la disminución de la densidad de entrecruzamiento tiene mayor peso en la resistencia a la tracción de la probeta virgen. Resta conocer cuál de los niveles considerados, si un valor alto o bajo, causa el efecto deseado, que en nuestro caso es aumentar la resistencia a la tracción. Por otro lado, en lo que respecta a las variables respuesta M 50% y elongación a la rotura, en los diagramas de Pareto de los efectos estandarizados, Figura 4.6, se observa que ninguno de los factores supera el límite de significancia establecido (línea roja). Por tanto, mediante el planteamiento propuesto, no fue posible llegar a ninguna conclusión al respecto para estas propiedades, ya que las diferencias entre las propiedades de los distintos materiales no eran lo suficientemente significantes.

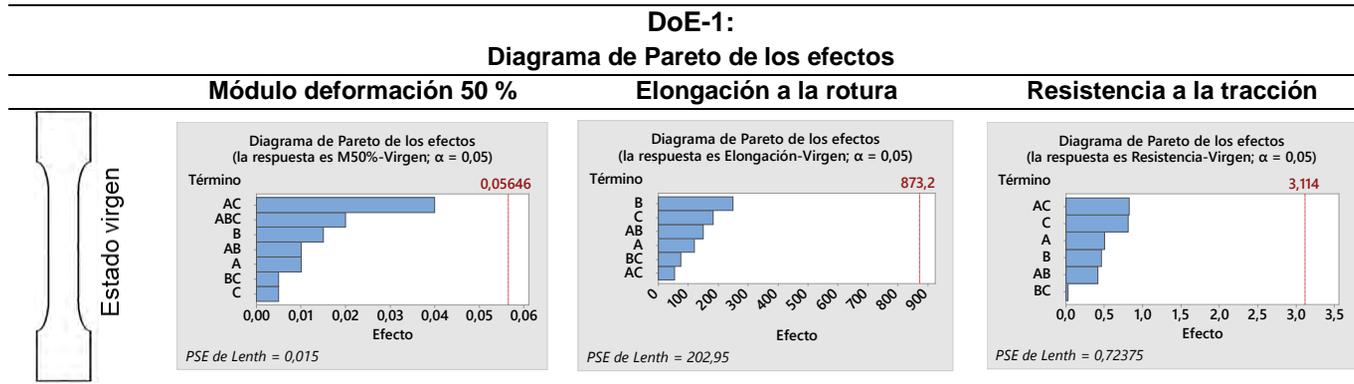


Figura 4.3 Diagrama de Pareto de los efectos del DoE-1 de probetas en estado virgen.

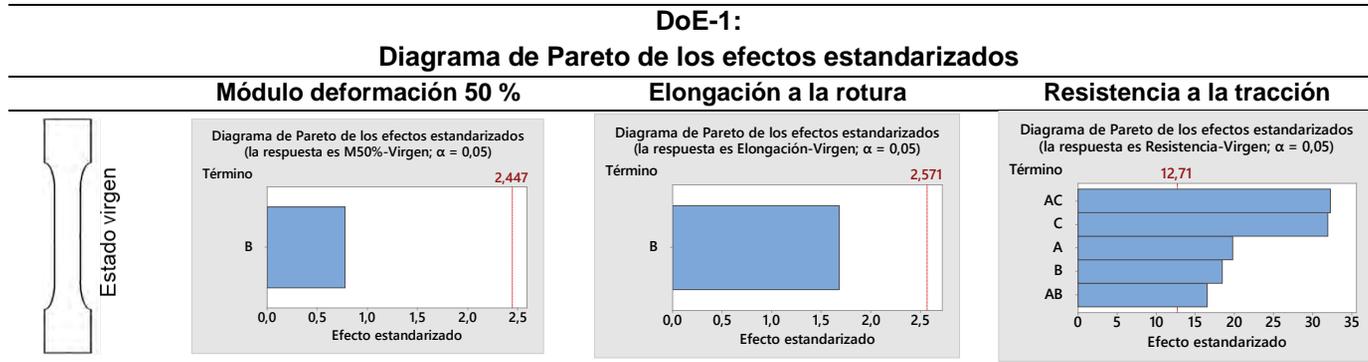
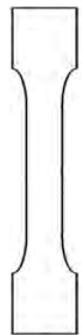


Figura 4.4 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados del DoE-1 de probetas en estado virgen.

DoE-1:

(a) Gráficos de efectos principales

(b) Gráficos de interacción



Estado virgen

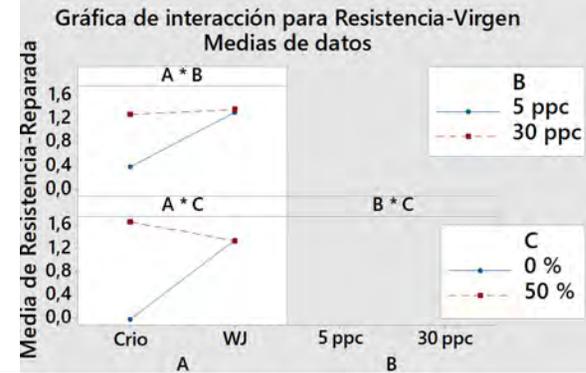
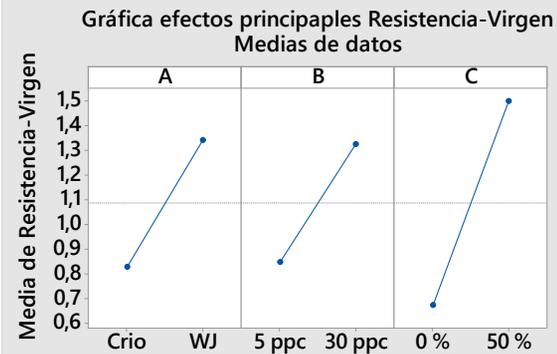


Figura 4.5 Gráficos de efectos principales y de interacción del DoE-1 de probetas en estado virgen.

Los gráficos de efectos principales muestran la magnitud y la dirección de los efectos (29), véase Figura 4.7 (a). Estos gráficos lo forman una línea (central) horizontal, que indica el valor medio de las propiedades cuando se consideran todos los experimentos realizados en el diseño y unos puntos, que son el valor medio de las correspondientes variables, una línea conecta los puntos (29). La Figura 4.7 (a) muestra el gráfico de efectos principales para la propiedad resistencia a la tracción de la probeta virgen. Estos gráficos indican que se logran valores mayores de resistencia a la tracción (variable respuesta) cuando el factor A es tipo WJ, el B es de 30 ppc y cuando el factor C tiene un valor del 50%. No obstante, dado que en los diagramas de Pareto indican que hay interacciones con un efecto significativo, los gráficos de los efectos principales deben completarse con lo de interacción, véase la Figura 4.7 (b). De acuerdo con los diagramas de Pareto, las interacciones significativas son la AC y la AB. La Figura 4.7 (b) muestra estos gráficos. Atendiendo en primer lugar al gráfico de la interacción AC, para el valor de C de 0%, la resistencia a la tracción del área superficial tipo WJ es superior al de Crio, lo que concuerda con los gráficos de efectos principales: los valores más alto se obtienen cuando el factor A es tipo WJ. Sin embargo, para el valor de C del 50 %, la tendencia indicada por los gráficos de efectos principales no se sigue, pasando a ser el área superficial tipo Crio el que muestra una mayor resistencia a la tracción. Esto se relacionó con las diferencias en disminución de la densidad de red entre las muestras tipo Crio y WJ. Como está reflejado en la Tabla 4.5, los experimentos con una disminución de red del 50 % se realizaron con las muestras dCrio-190°C y dWJ-186°C. En el diagrama de Horikx, véase la Figura 4.4, se puede observar que, aunque para el diseño se fijó un valor de 50 %, las disminuciones reales de las muestras fueron de 59% y 41% para los tipos Crio y WJ respectivamente. Teniendo en cuenta esto último y el gráfico de la interacción AC, se concluye que incrementar el valor de la disminución de la densidad de entrecruzamiento lo suficiente supone un aumento significativo de la resistencia a la tracción, sobrepasando el efecto del tipo de área superficial. Por último, en la Figura 4.7 (b) se muestra el gráfico de la interacción AB. Para el valor del factor B de 5 ppc el gráfico de interacción coincide con de efectos principales: el valor es mayor para el área superficial tipo WJ. Sin embargo, para la concentración 30 ppc esta tendencia no se cumple, el área superficial tipo Crio se cruza con el WJ. Este hecho se atribuyó al valor de la resistencia a la tracción sustancialmente mayor del compuesto de SBR con dCrio-190°C, véase Figura 4.8, lo que reafirma la premisa de que incrementar el valor de la disminución de densidad de red

implica un incremento significativo de la resistencia a la tracción de la probeta virgen.

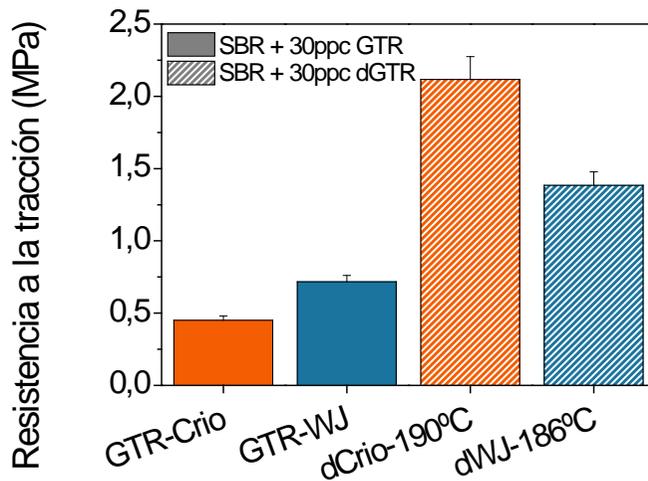


Figura 4.6 Gráfico comparativo de la resistencia a la tracción de probetas vírgenes de los compuestos de SBR autorreparable con 30 ppc de GTR o dGTR involucradas en el DoE-1.

Las principales conclusiones tras el análisis del DoE-1 para la probeta en estado virgen son:

- El efecto de la disminución de la densidad de entrecruzamiento es mayor que el del área superficial y la concentración de la carga para la resistencia a la tracción de la probeta virgen
- Un porcentaje de disminución de la densidad de red suficiente -en nuestro caso del 59%- implica un incremento disruptivo de la resistencia a tracción de la probeta virgen
- Concentraciones altas de carga son preferibles. Este resultado es positivo y debe ser destacado ya que el trabajo se enmarca en el aprovechamiento del caucho de neumático fuera de uso.

Compuesto reparado

La Figura 4.9, la Figura 4.10 y la Figura 4.11 muestran el análisis estadístico realizado de las probetas en estado reparado. El diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la propiedad Resistencia a la tracción, Figura 4.10, muestra que los tres factores tienen un efecto significativo, sin embargo, no todos tienen la misma magnitud. El factor C es sustancialmente mayor al resto, por debajo

está el factor A y el que tiene un menor efecto es el B. Además, hay dos interacciones a tener en cuenta, BC y AB. Por otro lado, en lo que respecta a las variables respuesta M 50% y elongación a la rotura, ninguno de los factores supera el límite de significancia establecido (línea roja), las diferencias no son lo suficientemente significativas y, por tanto, no fue posible llegar a ninguna conclusión sobre el efecto de los factores sobre estas propiedades.

Para conocer la dirección, nos fijamos en los gráficos de efectos principales, véase la Figura 4.11 (a). Valores mayores de resistencia a la tracción en la probeta reparada se logran con un área superficial tipo WJ, concentración de carga de 5 ppc y una disminución de la densidad de red del 50%. No obstante, dado que hay interacciones con un efecto significativo, los gráficos de los efectos principales deben completarse con los de interacción. La Figura 4.11 (b) muestra el gráfico de la interacción BC. En este gráfico se observa que la recta para una concentración de carga de 30 ppc (línea punteada de color rojo) no sigue la tendencia indicada en el gráfico de efectos principales. Esto implica que valores altos de disminución de densidad de entrecruzamiento rompen con la tendencia de que, a mayor concentración, menores valores de resistencia a la tracción para la probeta reparada, por lo que pasa a ser beneficioso el incorporar contenidos altos de carga. Por último, la Figura 4.11 (b) muestra el gráfico de la otra interacción con un efecto significativo, la interacción AB. En él se observa que el área superficial tipo WJ no sigue la tendencia indicada por el gráfico de efectos principales, logrando, para el área superficial tipo WJ, mayores valores de la resistencia a la tracción para la concentración de carga de 30 ppc. Por lo tanto, valores altos de la concentración de carga tiene un efecto positivo en la resistencia a la tracción de la probeta reparada cuando el área superficial es de tipo WJ.

Las principales conclusiones para la probeta en estado reparado tras el análisis del DoE-1 son:

- El efecto de los factores considerados en orden decreciente es:
 1. Disminución de red; 2. Área superficial; 3. Concentración de carga
- Para la resistencia a la tracción de la probeta reparada valores de concentración de carga bajos son preferibles salvo que la disminución de la densidad de red sea alta y/o el área superficial de tipo WJ, entonces valores altos de concentración conllevan a la mejora la resistencia a la tracción.

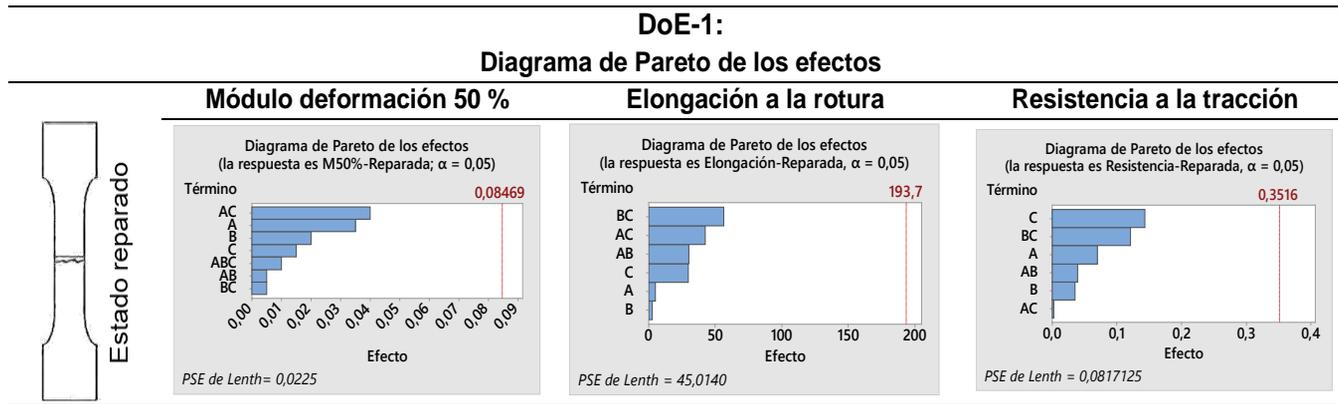


Figura 4.7 Diagrama de Pareto de los efectos del DoE-1 de probetas en estado reparado.

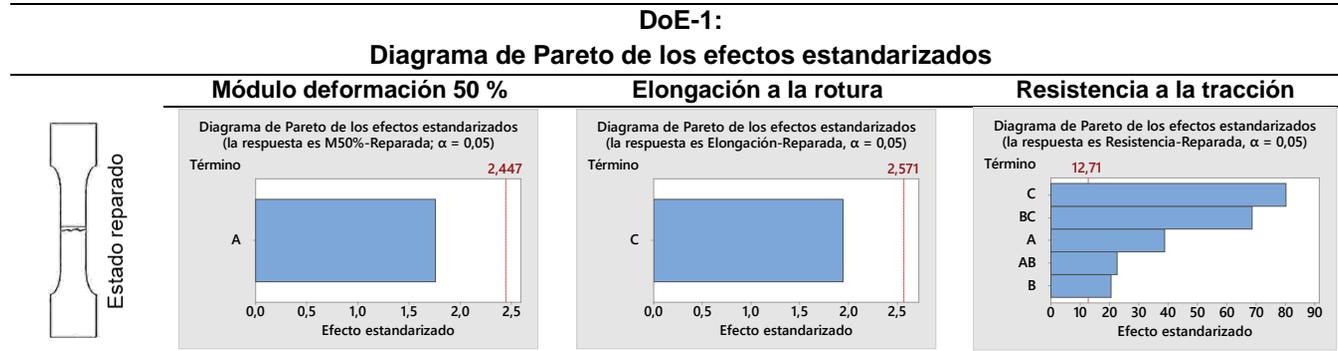


Figura 4.8 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados del DoE-1 de probetas en estado reparado.

DoE-1:

(a) Gráficos de efectos principales

(b) Gráficos de interacción

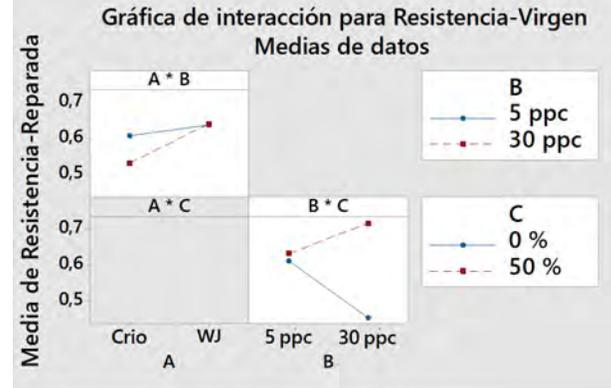
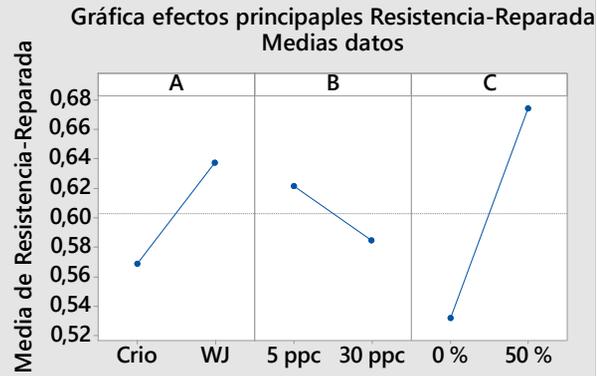
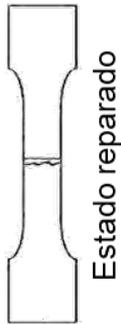


Figura 4.9 Gráficos de efectos principales y de interacción del DoE-1 de probetas en estado reparado.

DoE-2: Resultados y discusión

Compuesto virgen

La Figura 4.12, la Figura 4.13 y la Figura 4.14 muestra el análisis estadístico de las probetas en estado virgen. En el diagrama de Pareto de los efectos estandarizados, Figura 4.13, se observa que la única propiedad a evaluar es la resistencia a la tracción. Para esta, el factor con un efecto significativo es únicamente B: Concentración de carga. Al contrario que en el DoE-1 en el que los efectos del área superficial y de la disminución de la densidad de entrecruzamiento tenían un efecto comparable o mayor que la concentración de la carga, los resultados del DoE-2 indican que, frente a la concentración, el efecto de la selectividad no es significativo. Por otro lado, el gráfico de efectos normales, Figura 4.14 (c), indica que, para las muestras estudiadas, los valores más altos de resistencia a la tracción se obtienen con el valor alto de la concentración.

- El efecto de la selectividad es despreciable en comparación al de la concentración de la carga.

Compuesto reparado

La Figura 4.15 y la Figura 4.16 muestran el análisis estadístico de las probetas reparadas. En base a los diagramas de Pareto de los efectos estandarizados, Figura 4.16, no se puede llegar a ninguna conclusión sobre el efecto de los factores sobre las propiedades estudiadas, dado que las diferencias no son lo suficientemente significantes.

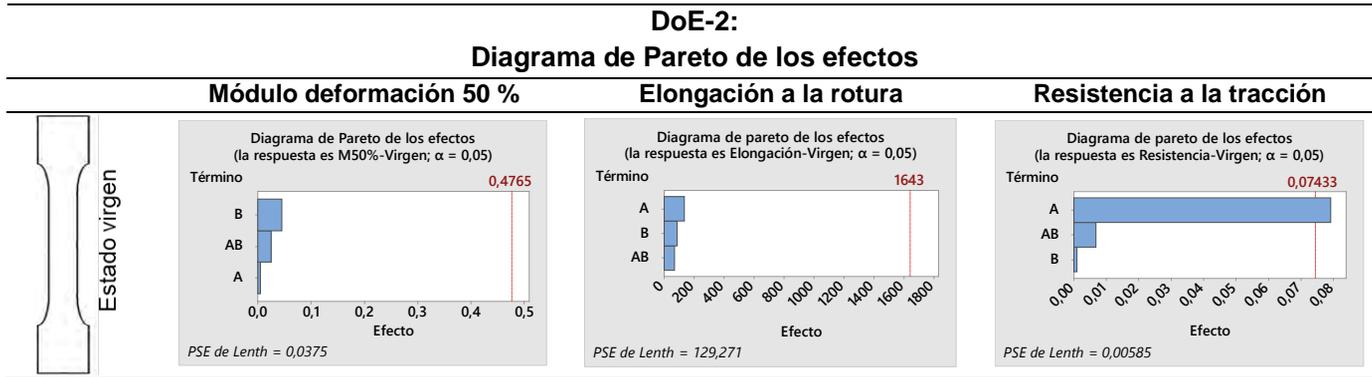


Figura 4.10 Diagrama de Pareto de los efectos del DoE-2 de probetas en estado virgen.

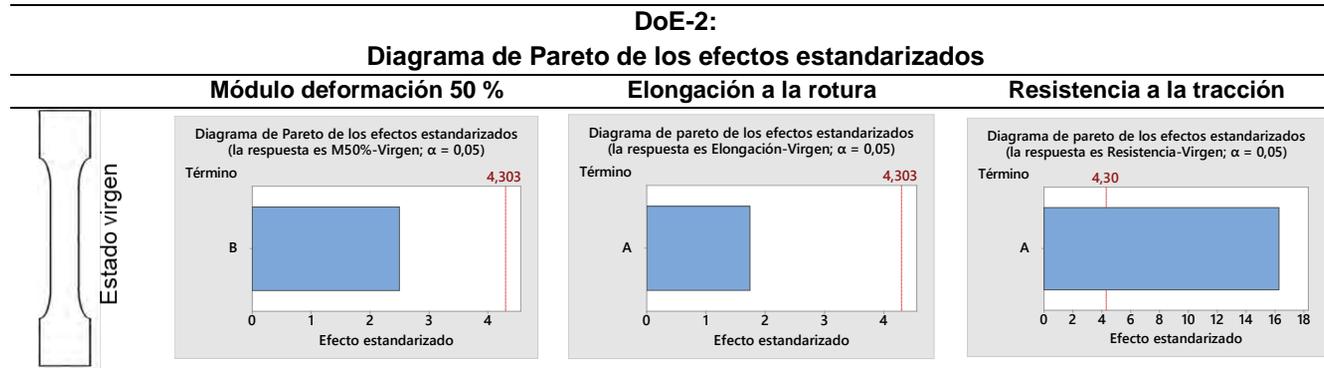


Figura 4.11 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados del DoE-2 de probetas en estado virgen.

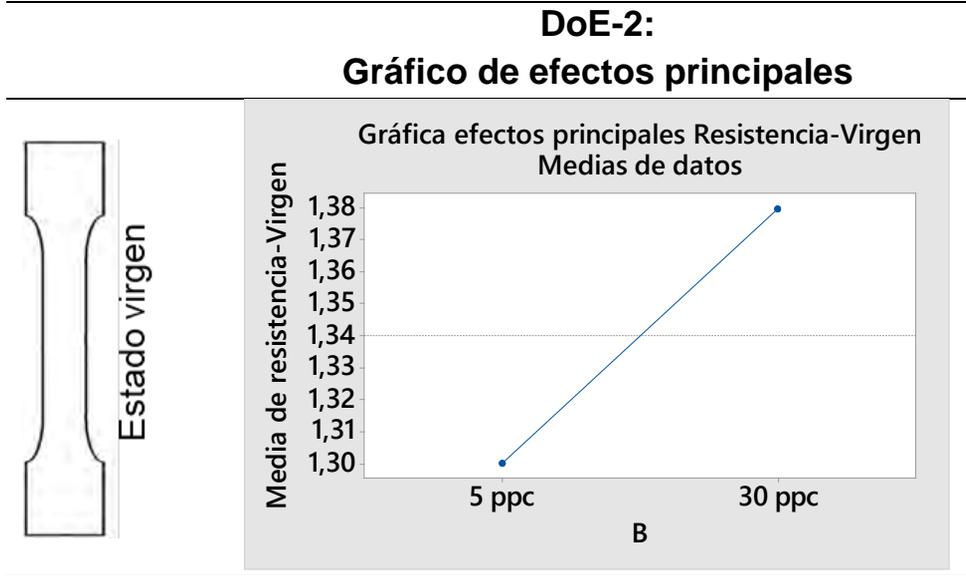


Figura 4.12 Gráficos de efectos principales del DoE-2 de probetas en estado virgen.

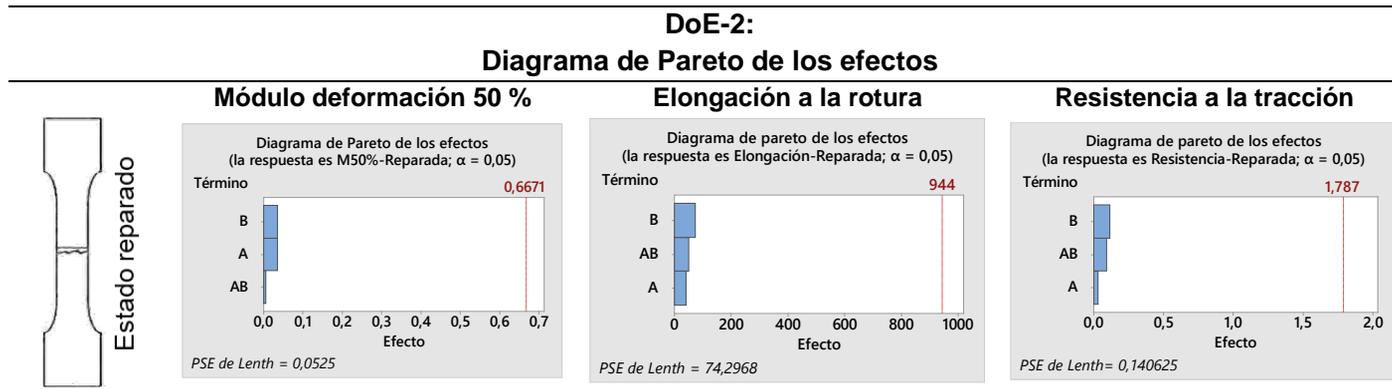


Figura 4.13 Diagrama de Pareto de los efectos del DoE-2 de probetas en estado reparado.

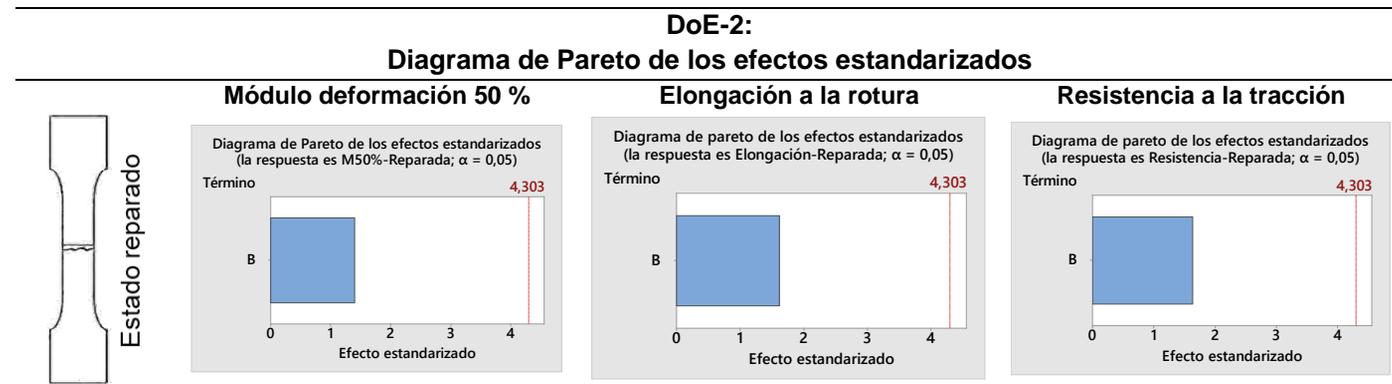


Figura 4.14 Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados del DoE-2 de probetas en estado reparado.

Conclusiones DoE

Las conclusiones alcanzadas a partir del DoE-1 y del DoE-2 son las siguientes. En lo que respecta al desempeño mecánico, atendiendo a la probeta en estado virgen, de los factores estudiados: área superficial, concentración de la carga, disminución de la densidad de red y selectividad del proceso de desvulcanización; se concluye que el único que no tiene un efecto significativo es la selectividad. El resto, en mayor o menor grado, deben ser considerados.

Dado que el trabajo de investigación se enmarca en el aprovechamiento del caucho de neumático, mejorar las propiedades no es el único objetivo de este trabajo de investigación, también lo es incorporar la mayor cantidad posible de caucho de neumático fuera de uso. Por tanto, la concentración de la carga es de especial interés en el trabajo. En este sentido, los resultados del diseño son positivos ya que, en base al DOE-1, se obtienen valores más altos de resistencia a la tracción en la probeta virgen con el nivel alto, 30 ppc. Esta tendencia puede verse a través de los gráficos de contorno, véase la Figura 4.17. En los gráficos de contorno el valor de la resistencia a la tracción aumenta con el oscurecimiento del color verde. En las figuras, por tanto, puede observarse que los valores más altos de la propiedad se logran para valores altos de los factores C: Disminución de la densidad de red y B: Concentración de carga.

Además, esta tendencia se ve reflejada en la Figura 4.18, en la que se observa que con un porcentaje lo suficientemente alto de disminución de red se logra aumentar el contenido de carga sin deteriorar las propiedades con respecto al SBR de referencia, lo que supone un cambio de tendencia del producto desvulcanizado respecto al GTR.

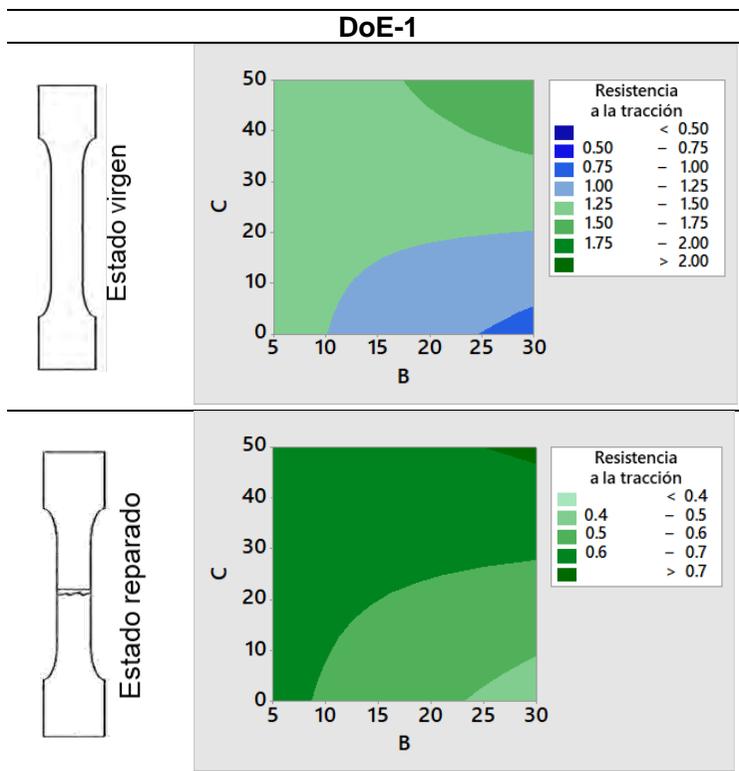


Figura 4.15 Gráficos de contorno. (DoE-1: Factor B-Concentración de carga; Factor C-Disminución de red)

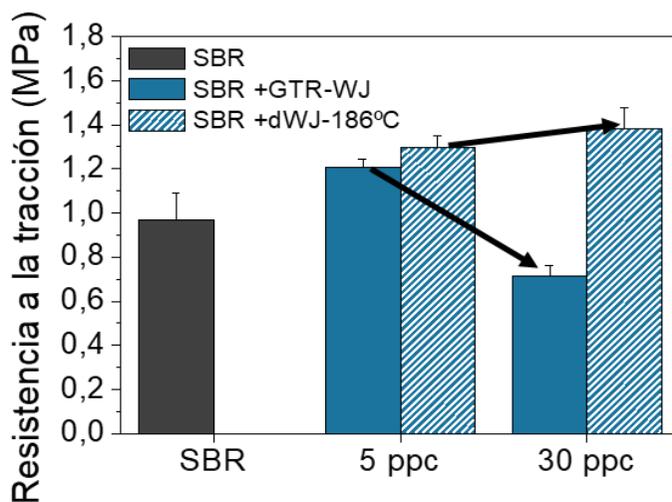


Figura 4.16 Gráfico comparativo de la resistencia a la tracción de probetas vírgenes de los compuestos de SBR autorreparable con 5 y 30 ppc de GTR-WJ y dWJ-186°C.

Respecto a la capacidad de reparación, evaluada a partir de la resistencia a la tracción de la probeta reparada, los factores con un efecto significativo fueron el área superficial, la concentración de carga y la disminución de la densidad de red. Así mismo, la selectividad también debiera tenerse en cuenta; dado que no se alcanzó ninguna conclusión al respecto. Como se ha comentado, el trabajo debe orientarse a utilizar la mayor cantidad posible de caucho de neumático fuera de uso. En este aspecto, y de acuerdo con las conclusiones del DoE-1, valores altos de concentración conllevan a la mejora de la resistencia a la tracción si la disminución de la densidad de red es lo suficientemente alta y/o si el área superficial es de tipo WJ.

Por lo tanto, los requisitos para mejorar el comportamiento mecánico y capacidad de reparación, así como incorporar la mayor cantidad de caucho de neumático son un área superficial tipo WJ y el valor alto de disminución de densidad de red.

4.3. VALIDACIÓN DEL DOE

En este apartado se describe y discute la validez de los resultados y conclusiones alcanzadas mediante el DoE, así como los compuestos de SBR resultantes.

4.3.1. Incorporación de cargas elastoméricas con diferentes densidades de red al SBR autorreparable

De acuerdo con los resultados del DoE, la disminución de la densidad de red es el factor con mayor influencia tanto el desempeño mecánico como la capacidad de reparación, por ello, se quiso aislar este fenómeno.

En lugar de romper la red entrecruzada, se prepararon cauchos SBR con diferentes densidades de entrecruzamiento. De forma que, respecto al caucho de mayor densidad de entrecruzamiento, el resto serán considerados como “productos desvulcanizados”. Se asume, además, que la desvulcanización es completamente selectiva ya que el caucho no sufre degradación ninguna y, por tanto, la pérdida del comportamiento elastomérico (consecuencia de la rotura de las cadenas poliméricas) no ocurre.

Obtención de las muestras

Se formularon y vulcanizaron, por tanto, cauchos SBR con diferentes densidades de entrecruzamiento que, posteriormente, fueron molidos criogénicamente e introducidos como carga en el SBR autorreparable. La Figura 4.19 muestra resumida y esquemáticamente el planteamiento.

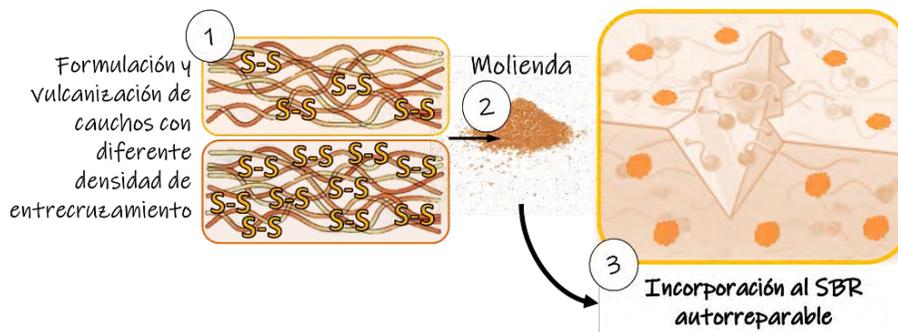


Figura 4.17 Esquema-resumen del planteamiento

Siguiendo el esquema, en primer lugar, se obtuvieron cargas con diferentes densidades de entrecruzamiento (S_2 , S_1 y $S_{0,7}$) variando el contenido de azufre y manteniendo el sistema semi-eficiente (relación Acelerante/Azufre = 1), con el fin de tener un material lo más similar posible a la matriz de SBR autorreparable y asegurar así, una adecuada compatibilidad. La Tabla 4.9 recoge las formulaciones preparadas.

Tabla 4.9 Formulación de los cauchos SBR con diferentes densidades de red en ppc (partes por cien partes de caucho).

Ingredientes (ppc)	Referencia		
	S_2	S_1	$S_{0,7}$
SBR	100	100	100
ZnO	5	5	5
SA	1	1	1
CBS	0,7	1	2
S	0,7	1	2

La densidad de entrecruzamiento de los cauchos S₂, S₁ y S_{0,7} se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Densidad de entrecruzamiento de los cauchos SBR formulados con diferentes contenidos de azufre.

Densidad de entrecruzamiento (x10 ⁻⁵ mol/g)		
S ₂	S ₁	S _{0,7}
6,51	2,76	0,85

A partir de los valores de densidad de entrecruzamiento se calculó la disminución de la densidad de entrecruzamiento a través de la expresión matemática (4.1):

$$1 - \frac{v_2}{v_1} \quad (4.1)$$

siendo v₁ la densidad de entrecruzamiento del material con mayor densidad de entrecruzamiento, S₂, y v₂ la densidad de entrecruzamiento de los considerados productos desvulcanizados, es decir, S₁ o S_{0,7}. La Figura 4.20 muestra los valores obtenidos.

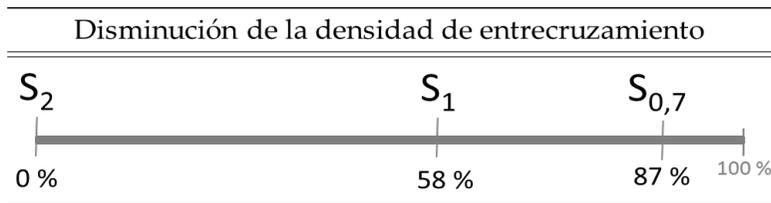


Figura 4.18 Imagen con los valores de disminución de la densidad de entrecruzamiento tomando como referencia S₂.

Por otro lado, la Tabla 4.11 muestra las fracciones sol.

Tabla 4.11 Porcentajes de los extractos en acetona y en tolueno de los cauchos S₂, S₁ y S_{0,7}.

	S ₂	S ₁	S _{0,7}
Extracto en acetona	5,1 %	4,3 %	4,9 %
Extracto en tolueno	3,3	13,7	22,4

En un segundo paso, estos cauchos (S_2 , S_1 y $S_{0,7}$) fueron pulverizados con el molino criogénico de bolas hasta un tamaño de partícula igual o inferior a 0,4 mm. El tamaño de partícula se controló con ayuda de un tamiz. Finalmente, el polvo de caucho fue incorporado al SBR autorreparable en una concentración de 20 ppc, véase la Tabla 4.12.

Tabla 4.12 Formulación del compuesto de SBR cargado con cauchos en forma de polvo con diferentes densidades de red, en ppc (partes por cien partes de caucho).

Ingredientes (ppc)	Referencia SBR + S_x
SBR	100
ZnO	5
SA	1
CBS	1
S	1
S_x ($x = 2, 1, 0,7$)	20

Resultados y discusión

La Figura 4.21 muestra fotografías de los compuestos de SBR autorreparables obtenidos. Claramente se observa que a menor densidad de entrecruzamiento la heterogeneidad de la mezcla carga-matriz disminuye. Para el compuesto con SBR+ $S_{0,7}$, que con respecto a SBR+ S_2 la disminución de la densidad red es del 87 %, el material pasa a ser completamente uniforme. Respecto a la dispersión, véase la Figura 4.22, en el compuesto SBR+ S_2 , se observa cierta tendencia a la aglomeración, a pesar de la similitud entre los componentes de la matriz y la carga. Además, en las micrografías se observa como con la disminución de la densidad de red de la carga en los compuestos dejan de observarse dos fases. Con base en estas observaciones se concluyó que la mezcla entre la matriz de caucho y las cargas $S_{0,7}$ y S_1 fue significativamente mejor que con S_2 , siendo la mezcla con $S_{0,7}$ la mejor. Esto se atribuyó a la mayor libertad de las cadenas poliméricas. Cuanto menor fue el contenido de S utilizado, menor fue la densidad de entrecruzamiento (véase la Tabla 4.10) y mayor el extracto en tolueno (véase la Tabla 4.11), que se relaciona con las cadenas poliméricas que no forman parte de la red entrecruzada (4,5,30). Las cadenas libres poseen movilidad lo que permite su difusión a la matriz continua, dando lugar a enredos, que mejora su adhesión (1,31).

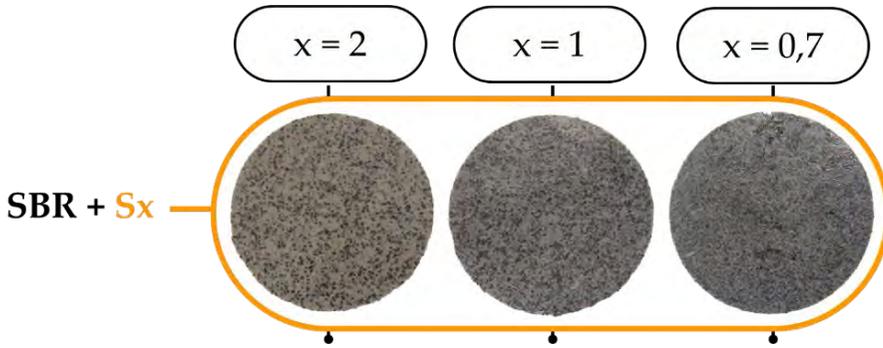


Figura 4.19 Fotografías, tomadas con una cámara fotográfica, de los compuestos de SBR cargados con S_2 , S_1 y $S_{0,7}$.

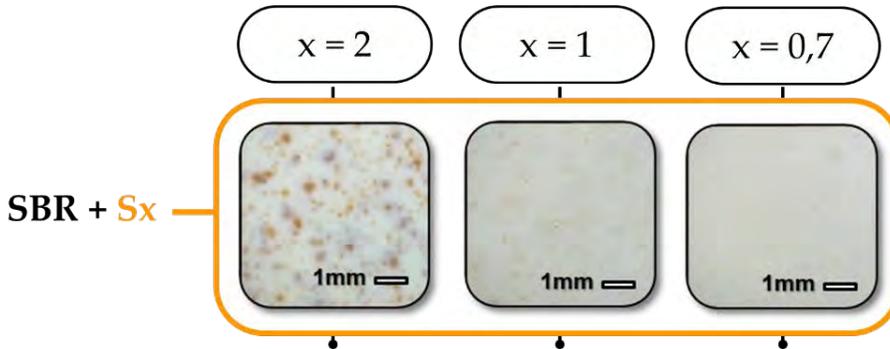


Figura 4.20 Fotografías (microscopía óptica) de la superficie de los compuestos de SBR autorreparable con 20 ppc de S_2 , S_1 y $S_{0,7}$.

Comportamiento mecánico

La Figura 4.23 y la Figura 4.24 muestran la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura respectivamente. En ellas se puede observar que todos los compuestos cargados mostraron valores superiores tanto de resistencia a la tracción como de elongación a rotura frente al SBR sin cargas. En lo referente a la influencia de densidad de red de la carga sobre las propiedades del compuesto, para ambas propiedades (resistencia a la tracción y elongación a rotura) se observa que el compuesto con la carga de mayor densidad de red ($SBR+S_2$) mostró un desempeño mecánico inferior al resto de compuestos cargada. Al disminuir su densidad de entrecruzamiento ($S_2 \rightarrow S_1$) ambas propiedades mejoran (32). Sin embargo, disminuir aún más la densidad de red de la carga ($SBR+S_{0,7}$) reduce ligeramente el desempeño del compuesto. Para lograr mejorar el comportamiento mecánico se necesita un comportamiento

elastomérico en la carga (1,33), para lo que una red entrecruzada mínima es necesaria.

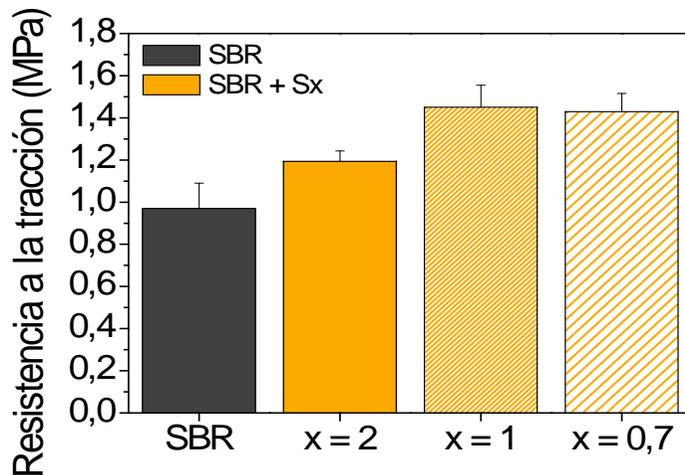


Figura 4.21 Gráfico comparativo de la resistencia a la tracción de los compuestos vírgenes de SBR autorreparable y de los compuestos con 20 ppc de S₂, S₁ y S_{0,7}.

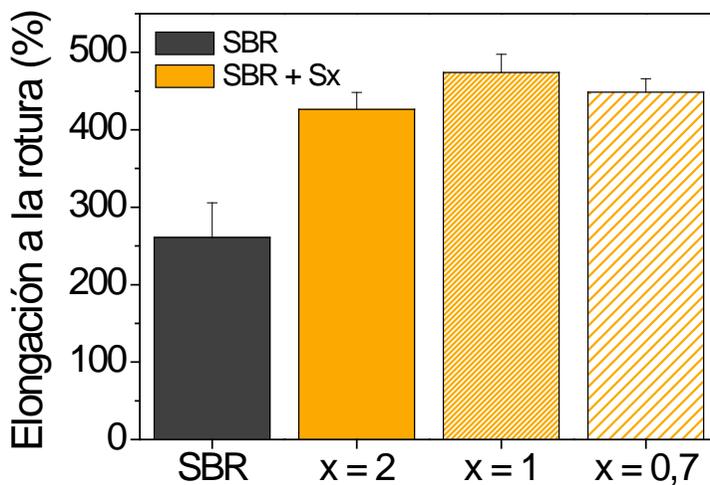


Figura 4.22 Gráfico comparativo de la elongación a rotura de los compuestos vírgenes de SBR autorreparable y de los compuestos con 20 ppc de S₂, S₁ y S_{0,7}.

Capacidad de reparación

La Figura 4.25 y la Figura 4.26 muestran la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura de las probetas reparadas. Observando comparativamente las propiedades de la probeta reparada (columnas) de los dos gráficos, resistencia a la tracción y elongación a rotura, se puede ver que a menor contenido de S de la carga elastomérica -que se traduce en una menor densidad de entrecruzamiento y un mayor contenido de cadenas poliméricas libres- mayores valores tanto de la resistencia a la tracción como de elongación a rotura tras la reparación, lo que es indicativo de una mayor capacidad de reparación del compuesto. Por consiguiente, y a diferencia con el desempeño mecánico, a menor densidad de red, mayor capacidad de reparación. La reparación requiere de libertad/movilidad molecular. La reparación intrínseca es un proceso desencadenado térmicamente. Con el incremento de la temperatura aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que posibilita y promueve la formación de nuevos enlaces y enredos (31,33,34).

Los resultados indican, por tanto, que, para lograr una mejora tanto del desempeño mecánico como de la capacidad de reparación, se requiere una densidad de red de la carga elastomérica óptima, a fin de lograr un equilibrio entre su comportamiento elástico y movilidad molecular.

Finalmente, en lo referente a la eficiencia de reparación, los compuestos cargados presentan valores de eficiencia menores que el del caucho SBR a pesar de que, en general, las propiedades de los compuestos son superiores en la probeta virgen y reparada. Esto es consecuencia de que el impacto sobre las propiedades de la probeta virgen es mayor que sobre las de la probeta reparada. Por consiguiente, a pesar de lo que indican los valores de eficiencia de reparación, la incorporación de estos refuerzos elastoméricos no perjudica la capacidad de reparación del compuesto, pues los mayores valores absolutos de las propiedades de la probeta reparada se observaron al incorporar la carga.

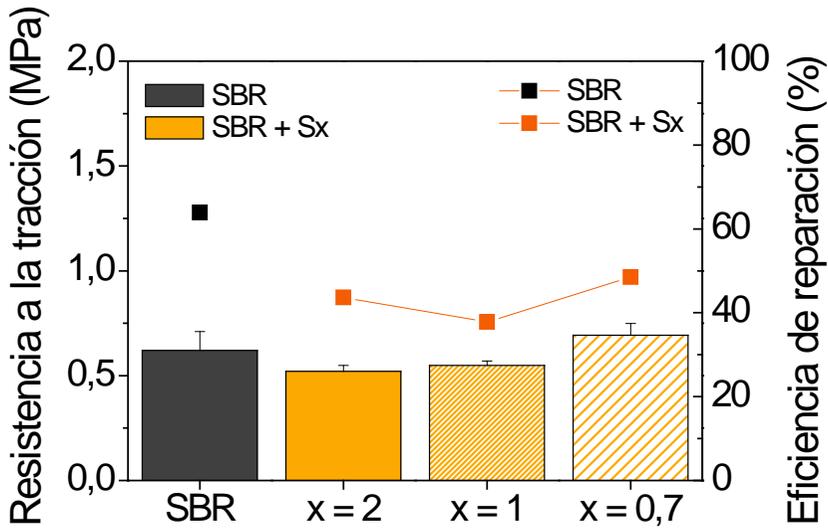


Figura 4.23 Gráfico comparativo de la resistencia a la tracción de probetas reparadas (columnas) y la eficiencia de reparación (puntos) del SBR autorreparable y de los compuestos con S₂, S₁ y S_{0,7}.

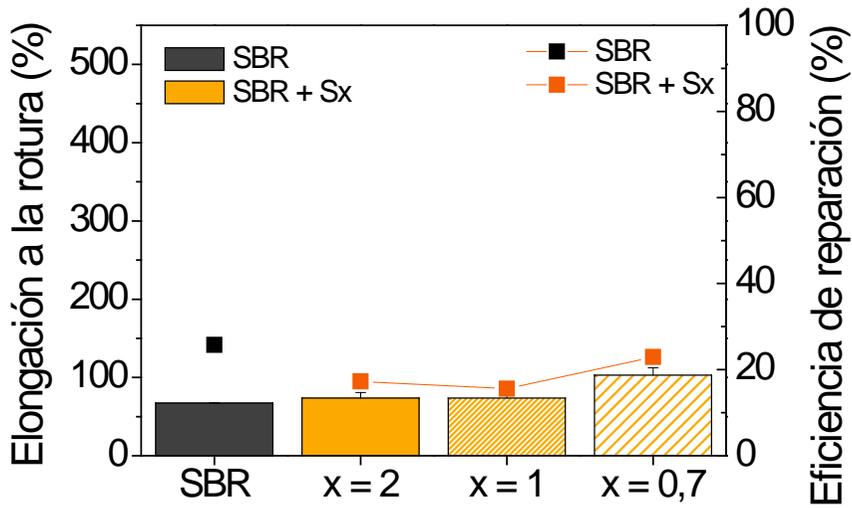


Figura 4.24 Gráfico comparativo de la elongación a rotura de probetas reparadas (columnas) y la eficiencia de reparación (puntos) del SBR autorreparable y de los compuestos con S₂, S₁ y S_{0,7}.

En resumen, las principales conclusiones alcanzadas son:

SBR cargado con partículas elastoméricas	
Disminuir la densidad de red de las cargas elastoméricas confiere movilidad a las cadenas poliméricas lo que favorece su integración en la matriz.	
Desempeño mecánico	<ul style="list-style-type: none"> • La incorporación de partículas elastoméricas en una matriz de caucho tiene un efecto reforzante • El comportamiento elastomérico de la carga es necesario
Capacidad de reparación	<ul style="list-style-type: none"> • La incorporación de partículas elastoméricas en una matriz de caucho favorece la capacidad de reparación • La carga debe aportar movilidad molecular.
Por tanto, los resultados validan la premisa del DoE: la disminución de la densidad de entrecruzamiento de la carga elastomérica mejora tanto el desempeño mecánico como la capacidad de reparación	

4.3.2. Compuestos autorreparables cargados con el dGTR óptimo

Con el objetivo de validar los resultados del diseño de experimentos y de conocer el efecto sobre el compuesto autorreparable, se preparó la carga reforzante con las características óptimas, es decir, aquellas que permiten incorporar la mayor cantidad posible de carga y mejorar el desempeño mecánico y la capacidad de reparación del compuesto de SBR.

Obtención de muestras

Mediante la metodología del DoE, por tanto, se determinaron las características de las partículas de caucho de NFU que permiten tanto su incorporación en concentraciones altas como que mejoren el comportamiento del compuesto autorreparable de SBR: se requería aumentar la disminución de la densidad de entrecruzamiento del producto desvulcanizado de GTR-WJ. Para ello, se aumentó la temperatura del proceso de desvulcanización termo-mecánico. La Figura 4.27 recoge la caracterización de los nuevos productos desvulcanizados, dWJ-200°C y dWJ-228°C.

En la Figura 4.27 (a) se observa que, con el primer aumento de temperatura, dWJ-186°C → dWJ-200°C, aumenta el extracto total y disminuye la densidad de entrecruzamiento. Sin embargo, al aumentar aún más la temperatura, dWJ-

200°C → dWJ-228°C, ocurre que el extracto total disminuye y la densidad de entrecruzamiento aumenta. Este cambio de tendencia se ve claramente en el gráfico de Horikx, Figura 4.27 (b). El gráfico muestra como la disminución de la densidad de entrecruzamiento en el primer aumento de temperatura (dWJ-186°C → dWJ-200°C) pasa del 41 % → 63 % pero al aumentar aún más la temperatura (dWJ-228°C) se reduce al 41 %. Esto se debe a que además de los fenómenos de rotura -ya sea de los enlaces de entrecruzamiento o de las cadenas polimérica- durante el proceso de desvulcanización termo-mecánico a altas temperaturas tiene lugar también la formación de nuevos enlaces (35). Esto ocurre ya que durante la desvulcanización la estructura del caucho se rompe, dando lugar a radicales libres que pueden combinarse formando nuevos enlaces (34,35). Se vio que este fenómeno gana importancia con la temperatura, obteniendo un producto con una densidad de entrecruzamiento superior a la esperada.

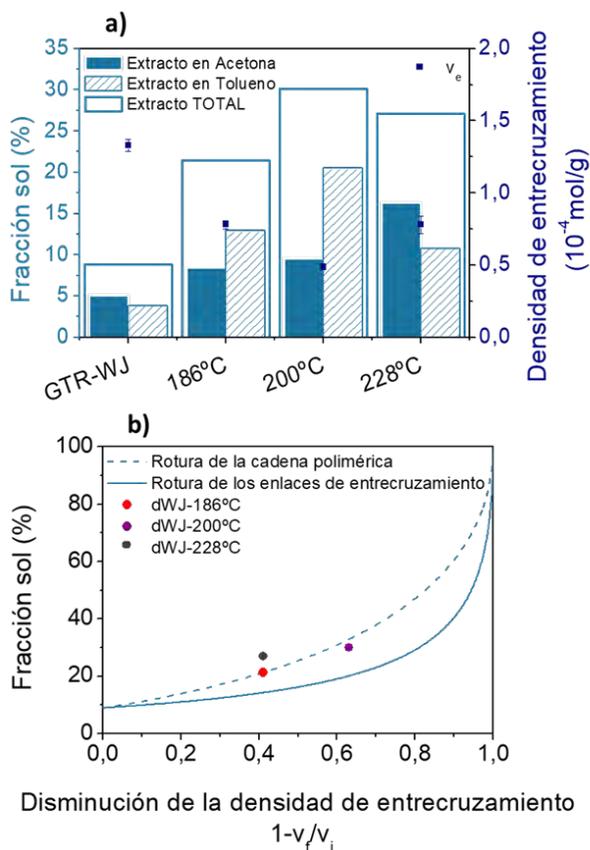


Figura 4.25 Fracción sol, densidad de entrecruzamiento (a) y gráfico de Horikx (b) de las muestras desvulcanizadas obtenidas a partir de GTR-WJ.

Mediante el proceso de desvulcanización termo-mecánica se logró, por tanto, obtener un producto desvulcanizado a partir de GTR-WJ con una disminución de la densidad de red del 63 %. Este fue considerado el producto desvulcanizado óptimo. La Tabla 4.13 muestra la formulación de los compuestos cargados con este dGTR.

Tabla 4.13 Formulación de los compuestos SBR con GTR en ppc (partes por cien partes de caucho).

Ingrediente (ppc)	Compuesto			
	SBR	SBR +dWJ-200°C		
SBR	100			
ZnO	5			
SA	1			
CBS	1			
S	1			
GTR	-	10	20	30 40

Resultados y discusión

Con el propósito de exponer las diferencias entre los diferentes compuestos obtenidos en la tesis, en la discusión se comparan los compuestos autorreparables cargados con el dGTR óptimo con los anteriores, el GTR de partida y el dGTR discutido en el Capítulo 3, que, a diferencia con el dGTR óptimo, fue desvulcanizado selectivamente a bajas temperaturas. Por consiguiente, en la discusión, GTR-WJ hace referencia al polvo de caucho de neumático de partida, L-dWJ al producto desvulcanizado termo-mecánicamente a bajas temperaturas y H-dWJ al obtenido mediante el mismo proceso pero a altas temperaturas.

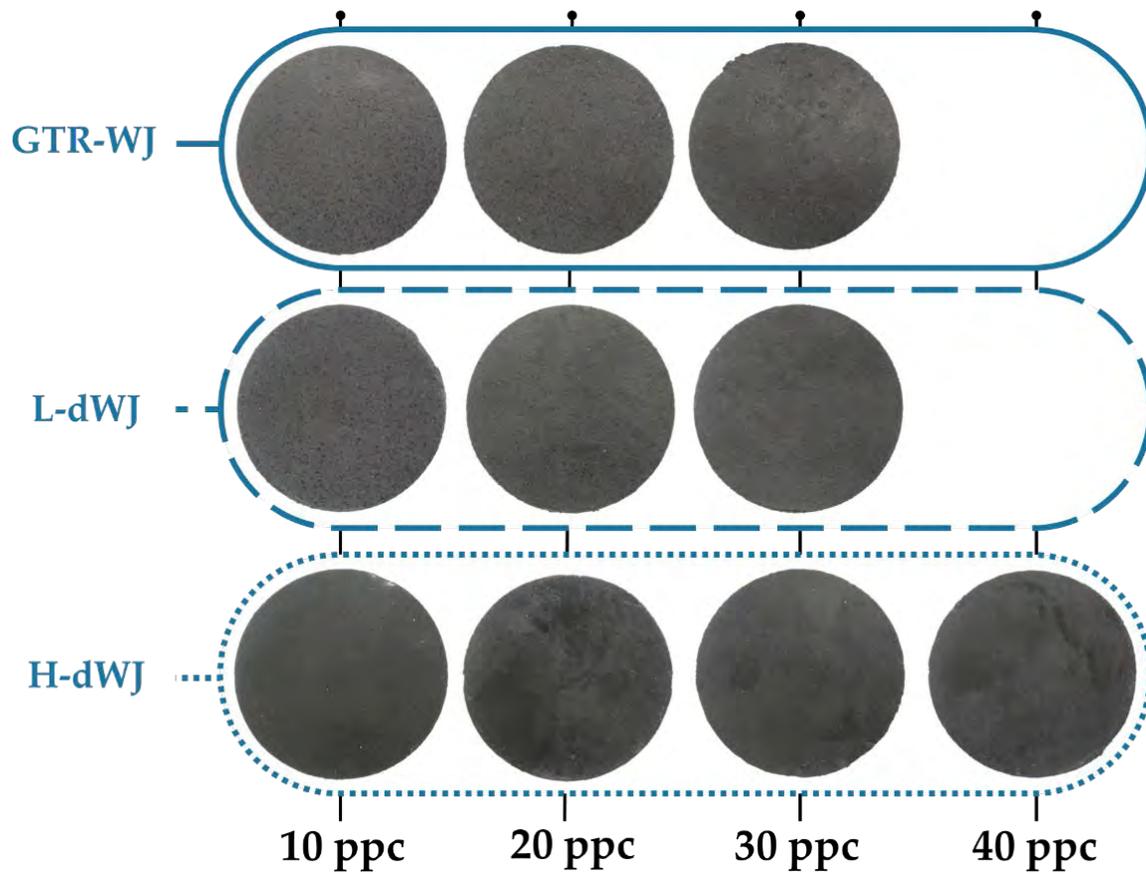


Figura 4.26 Fotografías de los compuestos de SBR cargados con GTR-WJ y los productos desvulcanizados a bajas (L-dWJ) y altas (H-dWJ) temperaturas.

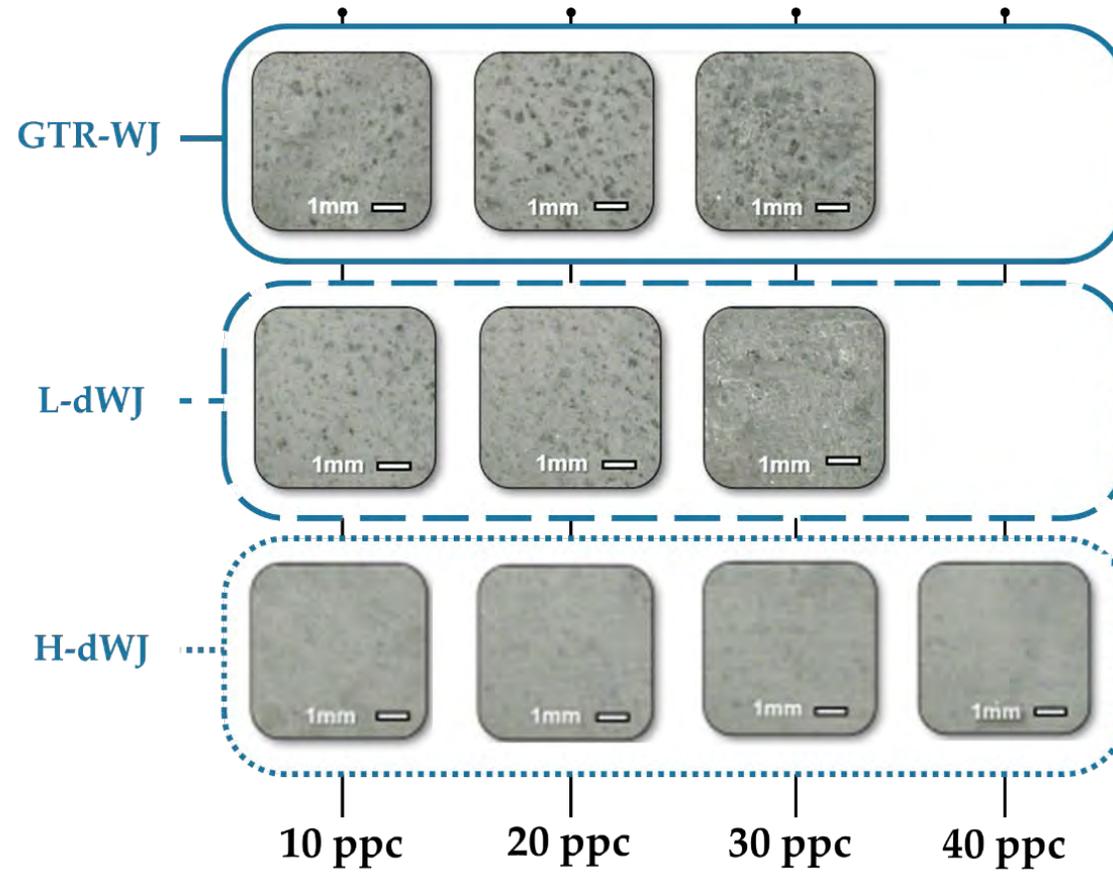


Figura 4.27 Micrografías de los compuestos de SBR cargados con GTR-WJ y los productos desvulcanizados a bajas (L-dWJ) y altas (H-dWJ) temperaturas.

En las fotografías, Figura 4.28, se puede observar la mejora de la homogeneidad en los compuestos con H-dWJ. Independientemente de la concentración, la mezcla fue correcta y no se observan defectos (grietas o cavidades). Cabe destacar que con H-dWJ fue posible obtener una muestra con 40 ppc, lo que no fue posible con el resto y, además, sin defectos, véase la Figura 4.30. Mas en detalle, en las micrografías, véase la Figura 4.29, también se observa una mejora significativa. En los compuestos con H-dWJ destaca, frente al esto, que únicamente se observa una fase, independientemente de la concentración. Por tanto, de la evaluación de imágenes se concluye que el mezclado entre H-dWJ y la matriz de SBR fue adecuado. A continuación se pasa a discutir las propiedades mecánicas de los compuestos. La Figura 4.31 muestra de forma comparativa las propiedades estudiadas.

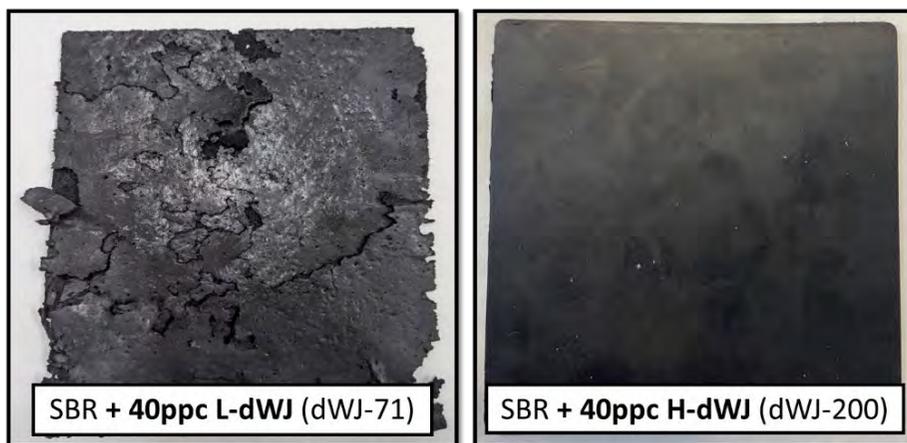


Figura 4.28 Fotografías de los compuestos de SBR cargados con 40 ppc de (izquierda) L-dWJ y (derecha) H-dWJ.

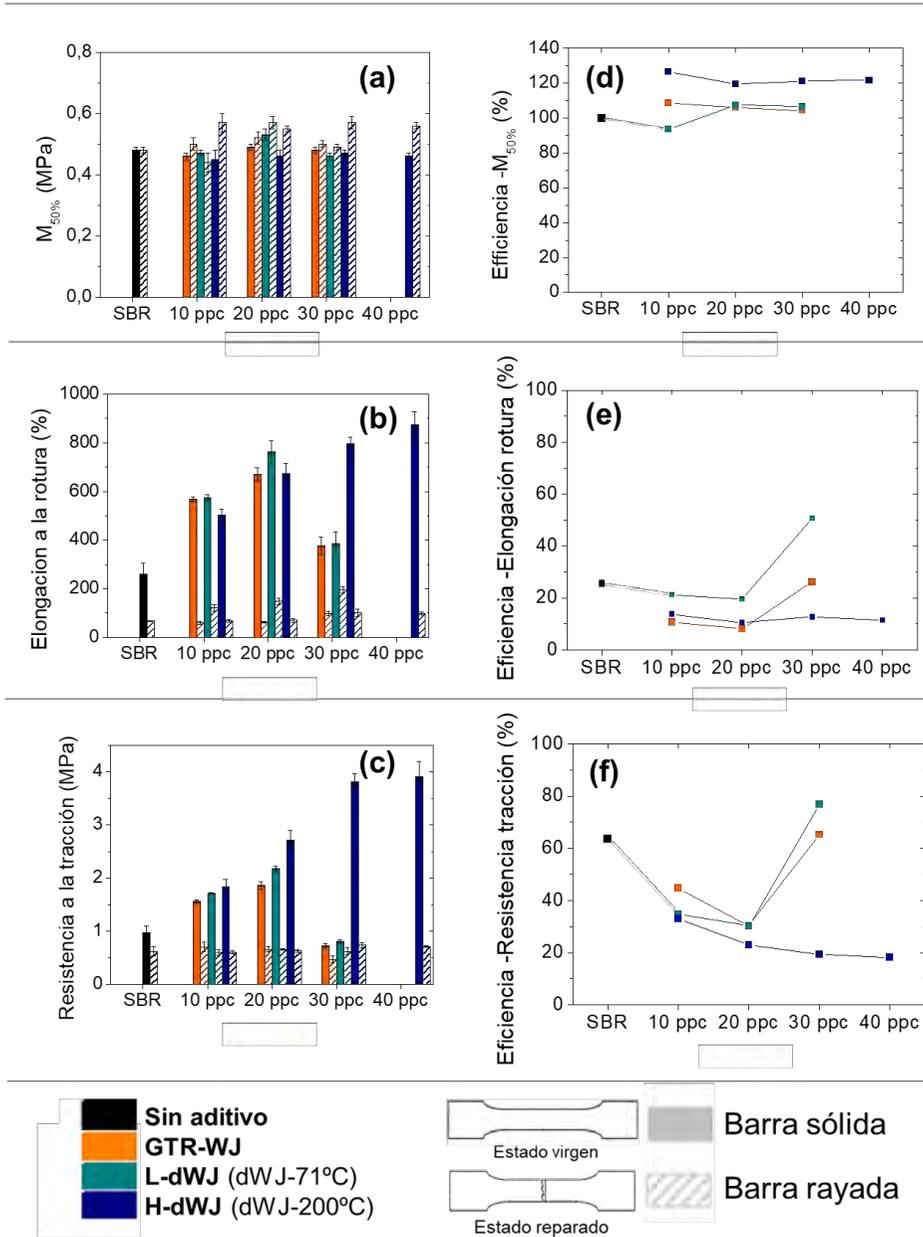


Figura 4.29 Gráficos comparativos de las propiedades (a) Modulo al 50 % de deformación; (b) Elongación a la rotura; (c) Resistencia a la tracción; y eficiencias de reparación para las propiedades (d) Modulo al 50 % de deformación; (e) Elongación a la rotura; (f) Resistencia a la tracción.

Comportamiento mecánico

El comportamiento mecánico se evaluó a través del módulo al 50 % de deformación, elongación a la rotura y resistencia a la tracción de la probeta virgen, véase las barras sólidas de la Figura 4.31 (a), (b) y (c) respectivamente. Los compuestos formulados con H-dWJ ven incrementadas sus propiedades mecánicas con el aumento de la concentración; los compuestos con una concentración de 40 ppc mostraron los valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura más altos. Esto no ocurre al incorporar GTR-WJ o L-dWJ, con los que se produce un deterioro de las propiedades mecánicas con 30 ppc. La alta capacidad reforzante de H-dWJ se atribuyó, por un lado, a una mejor interacción con la matriz como consecuencia de la disminución de la densidad de red de la superficie de las partículas de caucho de NFU, que actúa como interfase mejorando la adhesión entre la fracción elastomérica remanente (desvulcanización parcial) y la matriz de SBR (33), lo que permite a la matriz transmitir mayor esfuerzo a la carga elastomérica (1), y, por otro lado, a la migración del negro de carbono a la matriz de SBR (33,36).

Capacidad de reparación

Por su parte, la capacidad de reparación se evaluó a través de las propiedades de los compuestos reparados, véase las barras rayadas de la Figura 4.31 (a,b,c). En primer lugar, en comparación con la probeta virgen, las variaciones al incorporar GTR o cualquiera de los dGTR son sustancialmente menores. En general, la incorporación de estas cargas iguala o aumenta ligeramente las propiedades de la probeta tras la reparación respecto al SBR de referencia. Por otro lado, la Figura 4.31 (d,e,f) muestran la eficiencia de reparación. Primeramente, debe mencionarse que para la propiedad M 50 % el valor de la eficiencia supera el 100 %. Esto es debido a que durante el procedimiento de reparación el material es calentado, lo que produce alteraciones en su estructura. Esto implica que el compuesto original y el reparado no sean ni se comporten exactamente igual. En este caso, el material tras la reparación presentó un valor ligeramente superior de la propiedad M 50 % y por ello valores de eficiencia de reparación >100%. Una solución para evitar este efecto es la propuesta por Araujo et al., los cuales sometieron a las probetas en estado virgen al procedimiento de reparación antes de ensayarlas (37). En lo que respecta al porcentaje de eficiencia de reparación, Figura 4.31 (d,e,f), este se define como el cociente entre las propiedades de la probeta reparada y virgen. Por tanto, un aumento significativo de las propiedades de la probeta virgen y

un efecto sustancialmente inferior, aunque positivo, en las de la probeta reparada, suponen una disminución de la eficiencia de reparación. La capacidad de los compuestos cargados de recuperar las propiedades tras el daño no se vio perjudicada, como parece indicar la eficiencia de reparación, pues tanto la resistencia a la tracción como la elongación a la rotura de las probetas reparadas iguala o supera los del SBR de referencia.

SBR cargado con dGTR óptimo	
Se obtuvieron compuestos homogéneos y sin defectos con una concentración de carga mayor, 40 ppc.	
Comportamiento mecánico	<ul style="list-style-type: none"> • Se observó un cambio de tendencia: con el aumento de concentraciones de la carga se mejoran las propiedades. • El compuesto con mejor desempeño fue el de mayor concentración de carga, 40 ppc.
Capacidad de reparación	<ul style="list-style-type: none"> • Con el aumento de la concentración de la carga se incrementan las propiedades mecánicas tras la reparación, lo que indica que la reparación se ve favorecida. • El impacto de este tipo de cargas sobre el comportamiento mecánico es sustancialmente mayor que sobre la capacidad de reparación.

4.4. CONCLUSIONES

En resumen, en este capítulo se ha profundizado en las características estructurales del GTR y dGTR. El trabajo de investigación se planteó con el objetivo principal de determinar las características estructurales que permiten incorporar cantidades significativas de caucho procedente del NFU, como aditivo de refuerzo en el compuesto autorreparable de SBR.

Mediante la metodología del diseño de experimentos (DoE) se ha distinguido entre los factores con un efecto significativo y aquellos menos importantes, y qué niveles permiten mejorar el comportamiento del compuesto de SBR, teniendo en cuenta, no solo el desempeño mecánico y la capacidad de reparación, sino también el contenido de caucho de neumático.

Los resultados del diseño fueron validados, logrando mejorar el comportamiento mecánico y la capacidad de reparación del caucho SBR con

cantidades mayores de caucho de NFU. Además, se concluyó que el impacto de esta carga es sustancialmente mayor sobre el desempeño mecánico que sobre la capacidad de reparación.

El trabajo de investigación busca mejoras tanto en el aspecto técnico como en el medioambiental. Es por ello que el trabajo se completó con el análisis del ciclo de vida de los compuestos autorreparables desarrollados, que se describe y discute en el siguiente capítulo.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Ramarad S, Khalid M, Ratnam CT, Chuah AL, Rashmi W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science*. 2015 Jul;72:100–40.
 2. Imbernon L, Norvez S. From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle. *European Polymer Journal*. 2016 Sep;82:347–76.
 3. Adhikari B. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*. 2000 Sep;25(7):909–48.
 4. Saiwari S, Dierkes WK, Noordermeer JWM. Devulcanization of whole passenger car tire material. *KGK Kautsch Gummi Kunstst*. Feb;2013;66:20–5.
 5. Edwards DW, Danon B, van der Gryp P, Görgens JF. Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and mechanochemical devulcanization processes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016 Oct 5;133(37).
 6. Ghorai S, Bhunia S, Roy M, De D. Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals. *Polymer Degradation and Stability*. 2016 Jul;129:34–46.
 7. Seghar S, Ait Hocine N, Mittal V, Azem S, Al-Zohbi F, Schmaltz B, et al. Devulcanization of styrene butadiene rubber by microwave energy: Effect of the presence of ionic liquid. *Express Polymer Letters*. May;2015;9(12):1076–86.
-

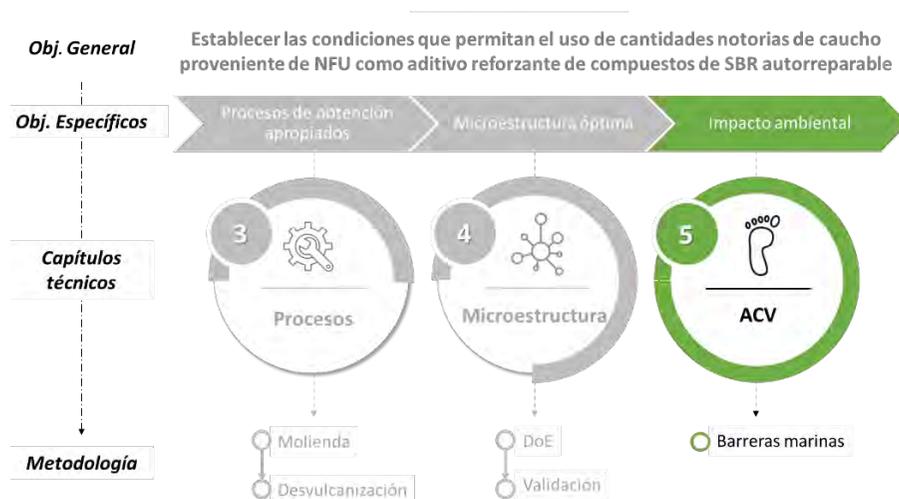
8. Simon DÁ, Purityi DZ, Bárány T. Devulcanization of ground tire rubber: microwave and thermomechanical approaches. *Scientific Reports*. 2020 Dec 6;10(1):16587.
 9. Montgomery DC. *Diseño y análisis de experimentos*. Segunda edición. Limusa Wiley; 2010.
 10. Minitab Inc. *Designing an Experiment*. 2002.
 11. Saputra R, Walvekar R, Khalid M, Mujawar N, Science C, Jalan N, et al. Chemosphere Current progress in waste tire rubber devulcanization *Mika Sillanp a*. Jun;2021;265.
 12. Asaro L, Gratton M, Seghar S, Hocine NA. Resources , Conservation & Recycling Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation & Recycling*. 2018;133.Feb;250–62.
 13. Material AS. *Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis*. ASTM D297. 2011 p. 9079–87.
 14. Zhang Y, Zhang Z, Wemyss AM, Wan C, Liu Y, Song P, et al. Effective Thermal-Oxidative Reclamation of Waste Tire Rubbers for Producing High-Performance Rubber Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020 Jun 22;8(24):9079–87.
 15. Horikx MM. Chain scissions in a polymer network. *Journal of Polymer Science*. 1956 Mar;19(93):445–54.
 16. Guo L, Wang C, Lv D, Ren D, Zhai T, Sun C, et al. Rubber reclamation with high bond-breaking selectivity using a low-temperature mechanochemical devulcanization method. *Journal of Cleaner Production*. 2021 Jan;279:123266.
 17. Seghar S, Asaro L, Rolland-Monnet M, Aït Hocine N. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resources, Conservation and Recycling*. 2019 May;144:180–6.
 18. Simon DÁ, Bárány T. Effective thermomechanical devulcanization of ground tire rubber with a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*. 2021 Aug;190:109626.
-

19. Markl E, Lackner M. Devulcanization Technologies for Recycling of Tire-Derived Rubber: A Review. *Materials*. 2020 Mar 10;13(5):1246.
 20. Saputra R, Walvekar R, Khalid M, Mubarak NM, Sillanpää M. Current progress in waste tire rubber devulcanization. *Chemosphere*. 2021 Feb;265:129033.
 21. Asaro L, Gratton M, Seghar S, Ait Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018 Jun;133:250–62.
 22. Joseph AM, Madhusoodhanan KN, Alex R, George B. Stable free radical-assisted mechanical devulcanization of carbon black-filled natural rubber vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*. 2018 Apr 1;91(2):469–91.
 23. Minitab Inc. Effects plots for Analyze Response Surface Design. 2022.
 24. Wilkinson L. Revising the Pareto Chart. *The American Statistician*. 2006 Nov;60(4):332–4.
 25. Minitab Inc. Pareto chart basics. 2022.
 26. NIST/SEMATECH. e-Handbook of Statistical Methods. 2012.
 27. Minitab Inc. Specify the options for Analyze Response Surface Design. 2022.
 28. Minitab Inc. Effects plots for Analyze Factorial Design. 2022;
 29. Minitab Inc. Interpret the key results for Main Effects Plot. 2022.
 30. Bilgili E, Arastoopour H, Bernstein B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process. *Powder Technology*. 2001 Apr;115(3):277–89.
 31. Araujo-Morera J, López-Manchado MA, Verdejo R, Hernández Santana M. Unravelling the effect of healing conditions and vulcanizing additives on the healing performance of rubber networks. *Polymer*. 2022 Jan;238:124399.
-

32. Sreeja TD, Kuty SKN. Styrene butadiene rubber/reclaimed rubber blends. *International Journal of Polymeric Materials*. 2003 Jan;52(7):599–609.
 33. Alonso Pastor LE, Núñez Carrero KC, Araujo-Morera J, Hernández Santana M, Pastor JM. Setting Relationships between Structure and Devulcanization of Ground Tire Rubber and Their Effect on Self-Healing Elastomers. *Polymers (Basel)*. 2021 Dec 21;14(1):11.
 34. Hernández Santana M, Huete M, Lameda P, Araujo J, Verdejo R, López-Manchado MA. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *European Polymer Journal*. 2018 Sep;106:273–83.
 35. Saiwari S. Post-Consumer Tires Back into New Tires. De-vulcanization and Re-utilization of Passenger Car Tires. [Enschede, the Netherlands]; 2013.
 36. Song P, Wan C, Xie Y, Formela K, Wang S. Vegetable derived-oil facilitating carbon black migration from waste tire rubbers and its reinforcement effect. *Waste Management*. 2018 Aug;78:238–48.
 37. Verdejo R, Hern M, Araujo-morera J, Miguel AL. Unravelling the effect of healing conditions and vulcanizing additives on the healing performance of rubber networks. 2022;238. Aug; 2021).
-

Capítulo 5

Análisis del ciclo de vida (ACV) comparativo de un producto de SBR autorreparable reforzado con caucho de NFU desvulcanizado



Contenido

5.1. Introducción	161
5.2. Análisis del ciclo de vida (ACV)	162
5.2.1. Descripción de la técnica	162
5.2.2. Unidad funcional.....	163
5.2.3. Flujograma	164
5.2.4. Resultados y discusión.....	170
5.2.5. Conclusiones del ACV	174
5.3. Conclusiones.....	174
5.4. Bibliografía	175

5.1. INTRODUCCIÓN

En el marco de la economía circular, un desarrollo innovador no es suficiente para un nuevo producto. A los criterios convencionales (utilidad, costes, seguridad) se suman criterios de carácter ambiental (1,2). Es imperativo, por tanto, que en el desarrollo de nuevos productos se tenga en consideración los aspectos e impactos ambientales (3), véase la Figura 5.1.

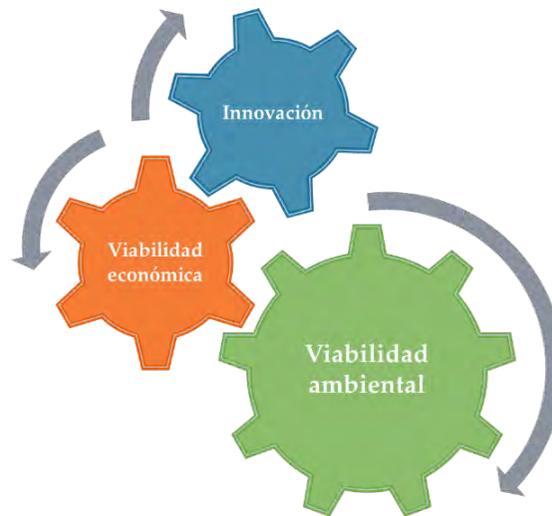


Figura 5.1 Requerimientos para un I+D acorde con la economía circular.

Existen múltiples herramientas cualitativas y cuantitativas para analizar el perfil ambiental de un producto y establecer las consideraciones ambientales. Entre las metodologías que se pueden aplicar para el ecodiseño de productos/servicios se pueden mencionar las siguientes: Análisis de Ciclo de Vida (ACV), Huella Ecológica, Huella de Carbono, Intensidad Material por Unidad de Servicio, Evaluación del Cambio de Diseño, Demanda Acumulada de Energía, Listas de Comprobación, Matrices de Análisis de Aspectos Ambientales o Valorización de la Estrategia Ambiental de Producto. Cada una de estas herramientas será apropiada para unas aplicaciones y circunstancias concretas ya que difieren en complejidad y coste (3). En esta tesis se seleccionó el ACV, un tipo de estudio que calcula los aspectos ambientales y los impactos potenciales a lo largo de todo el ciclo de vida de un producto -desde su origen, es decir, la extracción y procesamiento de materias primas, pasando por la producción, transporte y distribución, hasta el uso, mantenimiento,

reutilización, reciclado y disposición en vertedero al final de su vida útil). Permite por tanto identificar las etapas o elementos más críticos del proceso y así poner foco en ellos y, si fuera necesario, buscar soluciones alternativas (4-6).

Dado que el trabajo de investigación atiende tanto a aspectos técnicos como medioambientales, el trabajo se completó con el análisis del impacto ambiental de los compuestos de SBR autorreparables reforzados con caucho de NFU desvulcanizado mediante el ACV. Para ello:

- I. Se determinó el impacto ambiental de los procesos implicados en la obtención de las cargas estudiadas en la tesis. Para ello, se realizó el ACV de los procesos de obtención del caucho NFU molido (GTR) y del producto desvulcanizado (dGTR), y el de la obtención de los compuestos autorreparables.

- II. Se evaluó el impacto ambiental de los compuestos obtenidos en esta investigación. Para ello se determinó y comparo el impacto ambiental de un mismo producto fabricado con SBR convencional, con SBR autorreparable y con el SBR autorreparable reforzado con GTR y con dGTR.

5.2. ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA (ACV)

5.2.1. Descripción de la técnica

El ACV o LCA en su acepción inglesa (*Life Cycle Assessment*), es una técnica de análisis cuyo objetivo es la determinación del impacto ambiental de un producto o proceso, evaluando distintas etapas, desde la obtención de las materias primas, hasta su fase de fin de uso, considerando entre ambas, la fase de producción y la fase de uso (5,7).

El ACV es una técnica de estudio ampliamente utilizada en diversos campos técnicos, la cual se basa en una serie de normas internacionales (ISO 14040) (8), que describen un proceso iterativo de identificación y cuantificación de los flujos de entrada y salida de las distintas etapas del ciclo de vida, considerando materias primas, energía, emisiones y residuos, así como productos y subproductos (5,7).

Además de evaluar el impacto ambiental de cualquier producto o proceso, esta técnica también es muy útil como herramienta en la toma de decisiones en cualquier ámbito, lo que permite considerar aspectos ambientales, junto con aspectos técnicos y económicos generados mediante otros estudios en paralelo, a través del análisis comparativo entre distintas opciones o alternativas (3,4,7).

Para realizar un ACV es necesario emplear una herramienta de cálculo (hoja de cálculo o software específico), en el que considerar el impacto ambiental asociado a cada flujo de entrada y salida de los procesos asociados al ciclo de vida. Estos impactos pueden definirse por el técnico que realiza el estudio, a través de su experiencia, consulta bibliográfica o mediciones, pero también existe la posibilidad de utilizar reconocidas bases de datos que ayudan a determinarlos. En nuestro caso, hemos empleado el *software* GaBi *ts*, desarrollado por Sphera (9), y su base de datos GaBi profesional, aunque también ha sido necesario realizar consultas bibliográficas en publicaciones técnicas y en resultados de proyectos y trabajos previos.

5.2.2. Unidad funcional

Para el ACV se ha seleccionado como producto una defensa marina. Este consiste en una pieza de caucho, generalmente fabricada con SBR, cuyo uso es generalizado en puertos marítimos, y cuya función es la protección de las embarcaciones ante el choque, cuando éstas se acercan o sitúan junto a una estructura portuaria (10), tal y como se observa en la Figura 5.2.



Figura 5.2 Imágenes de la unidad funcional seleccionada, una defensa mariana de SBR.

Existen numerosas geometrías comerciales de defensas marinas (10), véase la Figura 5.3. En el ACV, se ha optado por analizar una pieza con una geometría sencilla (cilíndrica) y únicamente de caucho, sin ningún tipo de componente metálico u otros materiales adicionales. Esta es una geometría sencilla, con un proceso de fabricación menos complejo que en el caso de las otras geometrías.

Las razones por las que se seleccionó este producto son: (i) El producto se fabrica únicamente en caucho, lo que permite centrar el análisis en este material; (ii) El proceso de fabricación es sencillo, por lo que su contribución no ocultará la de los procesos de obtención de las cargas de caucho de NFU y la de los compuestos autorreparables, y, además, facilita el análisis.

Respecto a la metodología del ACV, más que un producto en sí, es necesario determinar una funcionalidad de dicho producto o unidad funcional. Así pues, en nuestro caso, se ha elegido como unidad funcional del ACV, la fabricación de una defensa marina de geometría cilíndrica, compuesta exclusivamente de caucho, con un peso total de 25 kg y una vida en servicio de 10 años.



Figura 5.3 Ilustraciones de los diferentes tipos/geometrías de guardas marinas. Se ha destacado, en verde, la seleccionada para el ACV.

5.2.3. Flujograma

Como paso previo a la realización del inventario de los flujos de materiales asociados a cada fase del proceso de fabricación de las defensas marinas, tal y como demanda un estudio ACV (11–13), se ha definido un diagrama del flujo, el cual se muestra en la Figura 5.4. En el diagrama están indicadas todas las etapas que se contemplan en ACV del producto. Se comienza por la obtención de las materias primas que, en una segunda etapa, son empleadas para la

fabricación de la defensa marina. Tras la vida útil, las piezas con capacidad de reparación son tratadas industrialmente para darles posteriores usos. Finalmente, no pudiendo ser sometidas a más ciclos de reparación y habiendo transcurrido su vida útil, se ha supuesto que las piezas son desechadas (por simplicidad en su modelado). A continuación, se pasa a describir con mayor detalle las etapas de obtención de la materia prima, fabricación de las defensas marinas y reparación.

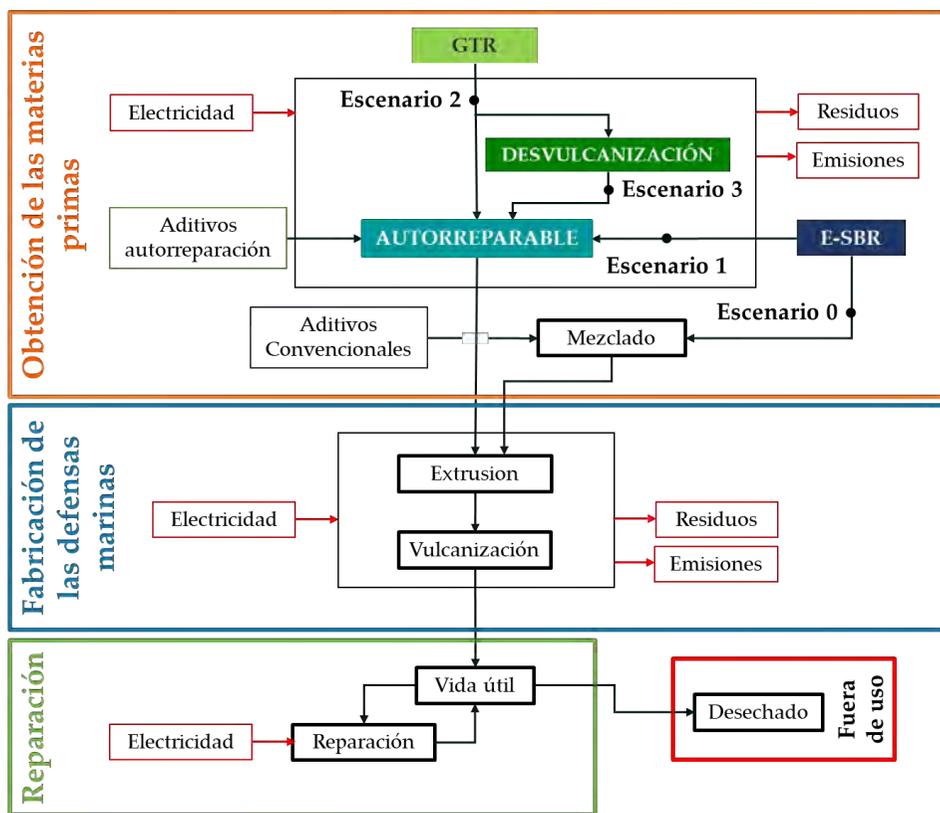


Figura 5.4 Flujograma del ciclo de vida de la defensa marina de caucho.

Obtención de las materias primas

Con el objetivo de realizar un estudio del ACV de forma comparativa, se han considerado defensas marinas de materiales diferentes, dando lugar a distintas configuraciones de piezas, o a distintos escenarios, de acuerdo con la terminología del ACV. La Tabla 5.1 agrupa los escenarios considerados.

Tabla 5.1 Cauchos considerados en los distintos escenarios del ACV.

	Escenario			
	1	2	3	4
Matriz	SBR Convencional	SBR Autorreparable		
Carga	CB	-	GTR	dGTR

Así pues, se tomó como material de referencia la fabricada con SBR convencional cargado con negro de humo, categorizado como escenario 0 (o de referencia). El resto de los escenarios corresponden a los cauchos autorreparables, según lo desarrollado en el presente trabajo de investigación. La Tabla 5.2 muestra la formulación considerada en el ACV para los cauchos de cada uno de los escenarios.

Tabla 5.2 Formulación de cada uno de los escenarios del ACV.

	Masa (kg) por kg de mezcla			
	Escenario 0	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3
SBR	0.70	0.926	0.781	0.676
Aditivos	0.30	0.074	0.063	0.054
CB	0.30	--	--	--
ZnO	--	0.046	0.039	0.034
SA	--	0.009	0.008	0.007
CBS	--	0.009	0.008	0.007
S	--	0.009	0.008	0.007
GTR	--	--	0.156	--
dGTR	--	--	--	0.270

Fabricación de las defensas marinas

Con base en la información proporcionada por algunos de los fabricantes de este tipo de productos de caucho, las defensas marinas cilíndricas se fabrican industrialmente en dos etapas (10). En primer lugar, se da forma al caucho formulado mediante un proceso de extrusión, véase la Figura 5.5 (a). Posteriormente, la pieza cilíndrica es introducida en un autoclave, donde se le aplica presión y temperatura para vulcanizar el caucho, Figura 5.5 (b).

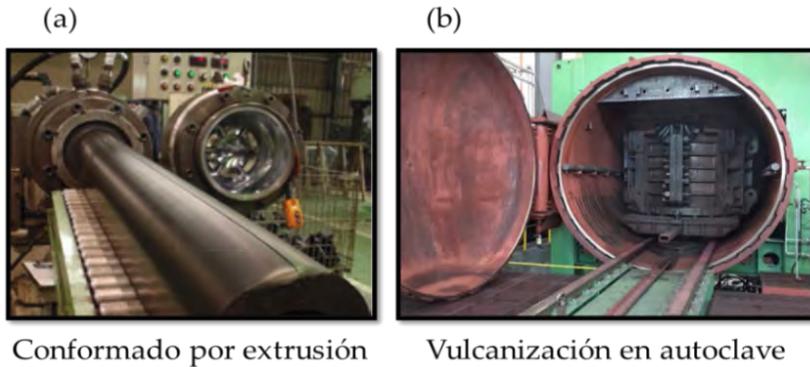


Figura 5.5 Etapas de la fabricación industrial de defensas marinas cilíndricas de caucho.

La definición del proceso es necesaria para poder determinar el consumo de energía para la fabricación del producto. En el modelo ACV se ha establecido, en base a la bibliografía (10), que el consumo de energía para la fabricación de una defensa marina es equivalente a la de un neumático (1,5 kWh por kilo de caucho procesado) (14–16).

Reparación

Las defensas marinas de los escenarios 1, 2 y 3, constituidas por cauchos autorreparables, tras su vida útil pueden ser sometidos a un número limitado de ciclos de reparación antes de ser desechados (17,18). La defensa marina del escenario 0, por su parte, será directamente desechada al terminar su vida útil. No obstante, debe tenerse en consideración en el ACV el compromiso entre comportamiento mecánico y capacidad de reparación: a mayor capacidad de reparación, menor desempeño mecánico y viceversa (19,20). Para ello se han definido diferentes tiempos de vida útil para cada una de las defensas marinas de los escenarios, en función de las propiedades mecánicas del caucho que las constituyen y de su eficiencia de reparación. Esta información se ha recogido en la Tabla 5.3. Las ecuaciones (5.1-5.3) indican cómo se calcularon los parámetros que aparecen en dicha tabla.

Así pues, para la defensa marina del escenario 0 (referencia) se ha establecido un tiempo de vida útil de 10 años, por lo que la unidad funcional del ACV será cubierta completamente por una única pieza. En cambio, para el caso de

defensas marinas de SBR autorreparable (escenarios 1, 2 y 3), debido a sus propiedades mecánicas, el tiempo de vida de una pieza se vio disminuido, no llegando, en ninguno de los tres escenarios, a cubrir la unidad funcional con una única pieza. El número de piezas necesarias en cada uno de los escenarios, por tanto, está condicionado por las propiedades mecánicas, que definen la duración inicial de la pieza y que se calculó a través de la ecuación (5.1) (regla de tres directa), y la capacidad de reparación. En lo referente a esta última, se supuso que con cada ciclo de reparación se recuperaba el 100 % de la propiedad de la pieza y la eficiencia de reparación se reflejó en el número de ciclos de reparación al que puede ser sometido: las defensas de caucho con mayor capacidad de reparación podrán soportar un mayor número de ciclos, mientras que, a menor eficiencia de reparación, menor número de ciclos (21); véase la Tabla 5.3. Este planteamiento permitió reflejar (i) El compromiso entre desempeño mecánico y capacidad de reparación; y (ii) Las limitaciones de los cauchos autorreparables en relación a la eficiencia de reparación y el número de ciclos de reparación (19,21).

Así pues, mientras que en el escenario 0 con una única pieza se cumple la unidad funcional definida, para los escenarios 1 y 2, se necesitarán 4 piezas (10 años en total, con una duración de 2,5 años por pieza). Para el escenario 3, con tres piezas sería suficiente para abarcar los 10 años fijados en la unidad funcional (10 años/3,4 años por pieza).

En cuanto al consumo energético del proceso de reparación, se ha supuesto que este requiere una parte proporcional de la energía necesaria de la producción del producto ($2/3$ de $1,5 \text{ kWh / kg} = 1,0 \text{ kWh / kg}$), debido principalmente a que para la reparación sólo es necesario someter a la pieza a altas temperaturas, pero no a presión, por lo que el consumo de energía debe ser inferior.

Tabla 5.3 Tiempo de vida de las defensas marinas de cada uno de los escenarios. Estos tiempos han sido calculados a partir de la resistencia a la tracción y de la eficiencia de reparación de los cauchos.

	Resistencia a la tracción (MPa)	Duración pieza nueva* (años)	Eficiencia de reparación (%)	Duración pieza reparada** (años)	Ciclos de reparación soportables		Tiempo en el que se sustituye la pieza*** (años)
Escenario 0	16	10	0	0	0	→	10
Escenario 1	0,97	0,6	67,2	0,4	4	→	2,5
Escenario 2	1,86	1,2	30,3	0,4	3	→	2,5
Escenario 3	3,91	2,4	18,6	0,5	2	→	3,4

* Duración pieza nueva Escenarios 1, 2 y 3

$$= \frac{(\text{Propiedad Escenario 1, 2 o 3}) \times (\text{Duración pieza nueva Escenario 0})}{(\text{Propiedad Escenario 0})} \quad \text{ecc. (5.1)}$$

$$** \text{ Duración pieza reparada} = \frac{(\text{Duración pieza nueva}) \times (\text{Eficiencia reparación})}{100} \quad \text{ecc. (5.2)}$$

$$*** \text{ Tiempo} = \text{Duración nueva} + (\text{Duración reparada} \times \text{Número de ciclos}) \quad \text{ecc. (5.3)}$$

5.2.4. Resultados y discusión

Con todas las hipótesis de trabajo descritas hasta el momento, se han alcanzado los siguientes resultados, centrados principalmente en la demanda de energía primaria (PED - *Primary Energy Demand*), categoría de impacto en ACV, la cual, para este producto específico, está íntimamente ligada con las emisiones de gases de efecto invernadero (GWP - *Global Warming Potential*) (22,23).

En la Figura 5.6 se muestra de forma agregada, los resultados asociados al ciclo de vida completo de las defensas marinas, atendiendo a la unidad funcional definida. En ella aparece la demanda energética total, Figura 5.6 (a), que es el resultado de la suma de las contribuciones asociadas a la obtención de las materias primas, a la fabricación de las defensas marina y al proceso de reparación, Figura 5.6 (b,c,d) respectivamente. En los gráficos, los distintos escenarios estudiados se distinguen por colores: el escenario 0, correspondiente al SBR convencional, que se muestra siempre más a la izquierda, en color azul oscuro, mientras que los resultados de los escenarios 1, 2 y 3, correspondientes al SBR y a los compuestos autorreparables, se muestran en las otras tres columnas de la derecha, en color verde; véase el encabezado de la figura.

En la Figura 5.6 (a) puede observarse que las defensas marinas fabricadas con caucho autorreparable (escenarios 1, 2 y 3) presentan una demanda energética total superior que en el caso del caucho convencional (escenario 0). Esto se debe, como se puede observar en la figura, a las contribuciones asociadas a la materia prima, Figura 5.6 (b), y la reparación, Figura 5.6 (d). El proceso de fabricación, por su parte, no tiene apenas relevancia en comparación al resto, como era de esperar en base a la selección de una defensa marina de geometría simple.

La mayor demanda de energía de los cauchos autorreparables, por tanto, es debido principalmente a que estos presentan unas propiedades mecánicas inferiores en comparación a las del material convencional reforzado con negro de carbono, terminando su vida útil antes. Dado que presentan la capacidad de reparación, no es necesario sustituir inmediatamente la pieza por otra nueva, pero deben ser sometidos al proceso de reparación. La contribución del proceso de reparación, Figura 5.6 (d), aumenta la demanda energética total, Figura 5.6 (a). También se observa que el SBR autorreparable sin cargas (escenario 1), es el de mayor demanda energética total, debido a que su vida útil es la más corta, consecuencia de sus deficientes propiedades mecánicas y pese a tener la mayor eficiencia de reparación. Al incorporar las cargas de caucho de

NFU (escenarios 2 y 3), el desempeño mecánico del material mejora, lo que implica la disminución de la demanda energética total porque el tiempo de vida útil de las defensas marinas aumenta. Por otro lado, en lo que respecta a la demanda de energía asociada a la materia prima, Figura 5.6 (b), dado el planteamiento, esta etapa es más compleja que el resto (i.e. Fabricación de la defensa marina y reparación), por lo que fue necesario evaluarlo con más detalle. La obtención de las materias primas es la etapa con mayor impacto en la demanda de energía, véase la Figura 5.6 (b). En los gráficos aparecen indicado, en blanco y sobre la correspondiente columna, el número de piezas necesarias para cubrir la unidad funcional, 10 años. En primera instancia, se observa que la demanda energética asociada a la materia prima aumenta con el aumento de piezas requeridas, y que el escenario 1 (caucho autorreparable sin cargas) es el de mayor demanda energética. El sacrificio en propiedades mecánicas requerido para la mayor capacidad de reparación del escenario 1 penaliza notoriamente su demanda energética. Con la mejora en propiedades lograda con la incorporación de caucho de NFU desvulcanizado, escenario 3, se reduce el número de piezas necesarias para cubrir la unidad funcional, disminuyendo notablemente la demanda energética. No obstante, también hay diferencias significativas entre el escenario 1 y el escenario 2, ambos con el mismo número de piezas necesarias para cubrir la unidad funcional. El impacto ambiental de las materias primas se desglosó a fin de conocer más detalles al respecto.

La Figura 5.7 muestra la demanda energética desglosada de la etapa de la obtención de las materias primas. Cabe mencionar que el impacto de los procesos de molienda y desvulcanización del caucho de NFU son despreciables en comparación con el resto -la obtención de los aditivos y del SBR. Sin lugar a duda, la obtención del SBR es la etapa con mayor demanda energética, véase Figura 5.7 (e). Dado que cuando se emplea SBR autorreparable (escenarios 1, 2 y 3) se requiere más de una pieza para cubrir la unidad funcional, la cantidad de SBR necesaria es tres o cuatro veces mayor, según el escenario, respecto al escenario de referencia. Por este motivo, la demanda energética de estos escenarios es muy superior al del SBR convencional, que requiere de una única pieza. Por otro lado, respecto al escenario 1, la demanda energética asociada a la obtención del SBR disminuye al incorporar GTR (escenario 2) y lo hace aún más al incorporar dGTR (escenario 3). Estas disminuciones están relacionadas con el contenido de caucho de NFU, cuyos procesos de obtención -molienda y/o desvulcanización- son mucho menos demandantes energéticamente que el de la obtención del SBR, comparase en la Figura 5.7 (b, d y e). Dado que es posible incorporar mayor cantidad de dGTR que GTR, la demanda energética asociada a la obtención de SBR del escenario 3 es menor.

Energía primaria demandada

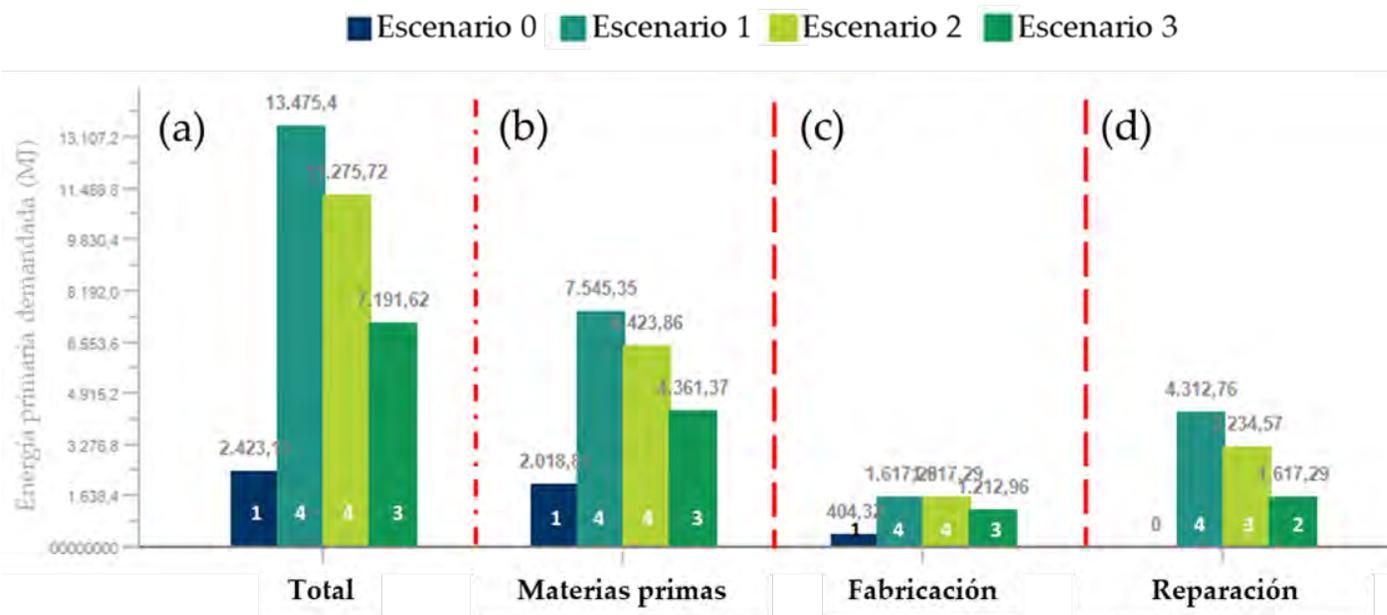


Figura 5.6 Demanda de energía primaria para los distintos escenarios del ACV.

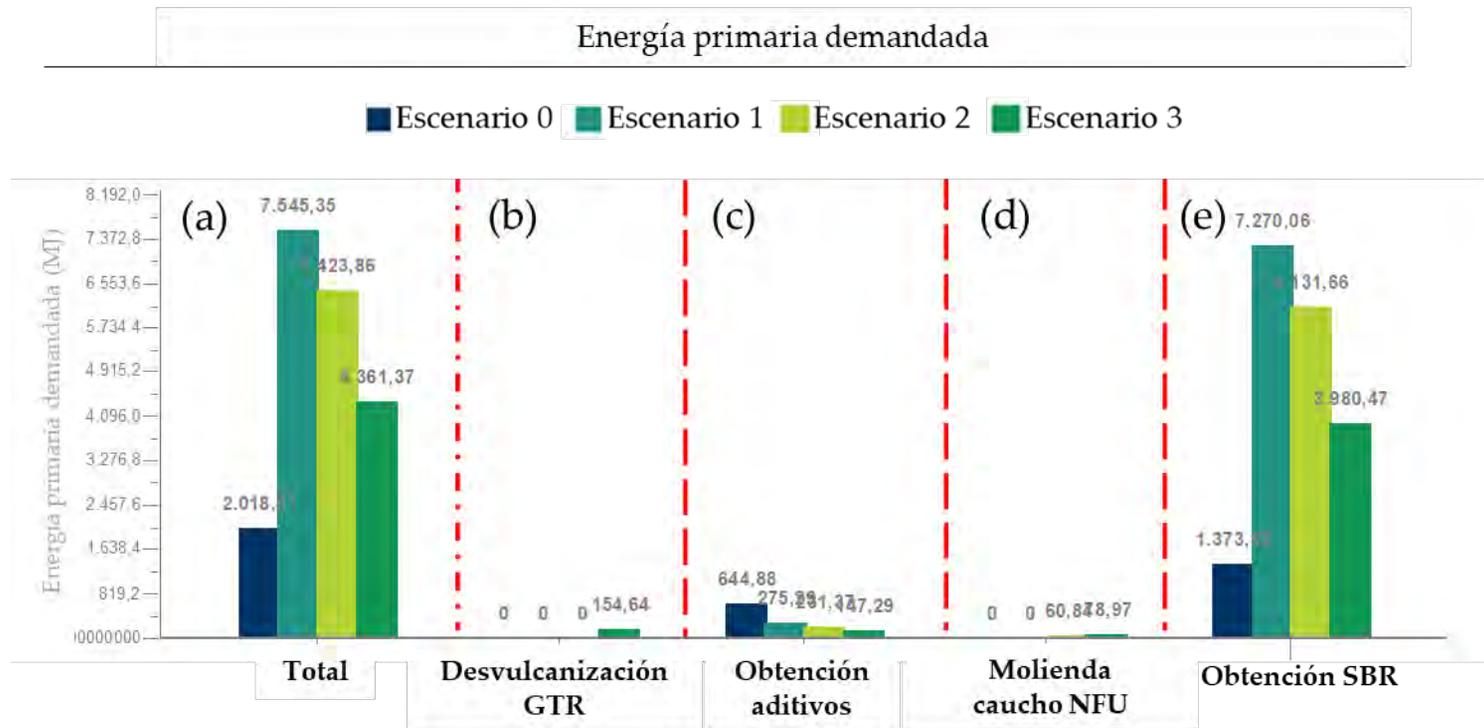


Figura 5.7 Desglose de la demanda de energía primaria asociada a la obtención de las materias primas para los distintos escenarios del ACV.

5.2.5. Conclusiones del ACV

Las principales conclusiones extraídas desde el Análisis de Ciclo de Vida se enlistan a continuación.

- i. A pesar de la alta eficiencia de reparación del SBR autorreparable sin cargas (escenario 1), la corta vida, consecuencia de su pérdida de propiedades mecánicas (compromiso desempeño mecánico-capacidad de reparación), hace que sea necesario emplear varias defensas marinas para cubrir la unidad funcional de 10 años. Este aspecto supone que este escenario sea el que más impacto ambiental produzca de entre todos los estudiados.
- ii. Incorporar caucho de neumático (GTR) a la matriz de SBR autorreparable, mejora sensiblemente las propiedades mecánicas y, con ello, la durabilidad de las piezas, pero como contraprestación, la eficiencia de reparación disminuye significativamente. Esto hace que también se necesiten 4 productos para cumplir con la unidad funcional. Sin embargo, el hecho de incorporar este producto reciclado hace que el impacto ambiental disminuya.
- iii. Con la incorporación de caucho de neumático desvulcanizado (dGTR), la duración de cada pieza autorreparable aumenta significativamente respecto a los escenarios 1 y 2, lo que hace que se necesiten fabricar menos piezas para cumplir con la funcionalidad. Esto repercute significativamente en su impacto ambiental, que es el menor de estos tres escenarios. No obstante, la disminución drástica de su eficiencia de reparación lo penaliza.
- iv. Desde el punto de vista ambiental, las tres opciones de SBR autorreparable no pueden competir aún, con el SBR convencional con negro de carbono. No obstante, con el empleo de caucho de NFU desvulcanizado se ha dado un paso en la dirección correcta, disminuyendo significativamente el impacto ambiental del SBR autorreparable, acercándolo al SBR convencional.

5.3. CONCLUSIONES

El trabajo de investigación efectuado en la tesis sobre compuestos autorreparables reforzados con caucho de NFU, se ha completado con el estudio del impacto ambiental. Para ello, se ha utilizado la técnica del análisis del ciclo de vida de forma comparativa, abarcando cuatro escenarios: (0) SBR convencional reforzado con negro de carbono; (1) el SBR autorreparable sin

cargas; (2) SBR autorreparable cargado con GTR y; (3) SBR autorreparable cargado con GTR desvulcanizado termo-mecánicamente.

La elección de un producto fabricado exclusivamente en caucho y con un proceso de fabricación sencillo, ha permitido enfocar el análisis en los aspectos de interés: el impacto ambiental de los materiales y de la reparación.

La comparación entre los SBR convencional y autorreparable ha requerido realizar suposiciones con el fin de reflejar las limitaciones actuales de los cauchos autorreparables: (i) El compromiso entre desempeño mecánico y capacidad de reparación; (ii) La recuperación parcial de las propiedades y; (iii) un número de ciclos de reparación limitado (19,21).

El ACV ha permitido tener una primera aproximación del efecto de incorporar caucho de NFU en el impacto ambiental del SBR autorreparable. En este aspecto, el incremento de la cantidad de caucho de NFU que puede ser incorporado y la mejora del desempeño mecánico del compuesto logrados, reducen significativamente el impacto ambiental del SBR autorreparable.

5.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Utrera-Barrios S, Verdejo R, López-Manchado MÁ, Santana MH. The Final Frontier of Sustainable Materials: Current Developments in Self-Healing Elastomers. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022 Apr 26;23(9):4757.
 2. Araujo-Morera J, Verdejo R, López-Manchado MA, Hernández Santana M. Sustainable mobility: The route of tires through the circular economy model. *Waste Management*. 2021 May;126:309–22.
 3. Cámara de comercio de España. *Ecodiseño: Diseño de Productos-Servicios Sostenibles*. 2022.
 4. Burgess AA, Brennan DJ. Application of life cycle assessment to chemical processes. *Chemical Engineering Science*. 2001 Apr;56(8):2589–604.
 5. Curran MA. Life Cycle Assessment: a review of the methodology and its application to sustainability. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2013 Aug;2(3):273–7.
-

6. Tillman AM. Significance of decision-making for LCA methodology. *Environmental Impact Assessment Review*. 2000 Feb;20(1):113–23.
 7. Najjar MK, Figueiredo K, Evangelista ACJ, Hammad AWA, Tam VWY, Haddad A. Life cycle assessment methodology integrated with BIM as a decision-making tool at early-stages of building design. *International Journal of Construction Management*. 2022 Mar 12;22(4):541–55.
 8. ISO 14040:2006. Environmental management. Life cycle assessment. Principles and framework.
 9. GaBi Software - Sphera. gabi.sphera.com.
 10. Shibata Fender Team. What exactly makes a high-quality fender? Compounding, mixing, manufacturing and curing. Testing.
 11. Feraldi R, Cashman S, Huff M, Raahauge L. Comparative LCA of treatment options for US scrap tires: material recycling and tire-derived fuel combustion. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2013 Mar 17;18(3):613–25.
 12. Bianco I, Panepinto D, Zanetti M. End-of-Life Tyres: Comparative Life Cycle Assessment of Treatment Scenarios. *Applied Sciences*. 2021 Apr 16;11(8):3599.
 13. Yerdianti A, Aziz R. Environmental impact evaluation of crumb rubber industry production process by life cycle assessment (LCA) method (case study: PT FRP). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021 Nov 1;896(1):012046.
 14. Dong Y, Zhao Y, Hossain MdU, He Y, Liu P. Life cycle assessment of vehicle tires: A systematic review. *Cleaner Environmental Systems*. 2021 Jun;2:100033.
 15. Ortíz-Rodríguez O, Ocampo-Duque W, Duque-Salazar L. Environmental Impact of End-of-Life Tires: Life Cycle Assessment Comparison of Three Scenarios from a Case Study in Valle Del Cauca, Colombia. *Energies (Basel)*. 2017 Dec 13;10(12):2117.
 16. Continental. Life Cycle Assessment of a Car Tyre. 1999.
-

17. Wool RP. Self-healing materials: a review. *Soft Matter*. 2008;4(3):400.
 18. Hernández M, Grande AM, Dierkes W, Bijleveld J, van der Zwaag S, García SJ. Turning Vulcanized Natural Rubber into a Self-Healing Polymer: Effect of the Disulfide/Polysulfide Ratio. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016 Oct 3;4(10):5776–84.
 19. Hernández Santana M, Huete M, Lameda P, Araujo J, Verdejo R, López-Manchado MA. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *European Polymer Journal*. 2018 Sep;106:273–83.
 20. Alonso Pastor LE, Núñez Carrero KC, Araujo-Morera J, Hernández Santana M, Pastor JM. Setting Relationships between Structure and Devulcanization of Ground Tire Rubber and Their Effect on Self-Healing Elastomers. *Polymers (Basel)*. 2021 Dec 21;14(1):11.
 21. Araujo-Morera J, López-Manchado MA, Verdejo R, Hernández Santana M. Unravelling the effect of healing conditions and vulcanizing additives on the healing performance of rubber networks. *Polymer (Guildf)*. 2022 Jan;238:124399.
 22. Monteiro H, Ribeiro I, Gonçalves M, Iten M, Caetano NS. Life cycle energy and carbon analysis of a road-safety barrier produced using recycled tire rubber. *Energy Reports*. 2022 Jun;8:270–6.
 23. Praticò FG, Giunta M, Mistretta M, Gulotta TM. Energy and Environmental Life Cycle Assessment of Sustainable Pavement Materials and Technologies for Urban Roads. *Sustainability*. 2020 Jan 18;12(2):704.
-

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas futuras

Contenido

6.1. Conclusiones.....	180
Con relación al GTR	180
Sobre el proceso de desvulcanización.....	180
Respecto al compuesto autorreparable con caucho de neumático desvulcanizado	180
Respecto al impacto ambiental	181
6.2. Perspectivas futuras.....	182

6.1. CONCLUSIONES

En esta tesis se ha transformado el caucho de neumático procedente de neumáticos fuera de uso (NFU) para su correcta incorporación como refuerzo de un caucho SBR autorreparable, mediante el establecimiento de relaciones entre la estructura del polvo de caucho de neumático (GTR) y del producto desvulcanizado derivado (dGTR), con las propiedades y el comportamiento del compuesto autorreparable.

Las conclusiones del trabajo son las siguientes.

Con relación al GTR

Las características del GTR tienen un efecto significativo en el comportamiento mecánico y en la capacidad de reparación de los compuestos de SBR. Con la mitigación de la oxidación y el aumento del área superficial de las partículas de caucho de NFU, las propiedades mecánicas del compuesto mejoran sin afectar negativamente a su capacidad de reparación.

Sobre el proceso de desvulcanización

Las características estructurales y la morfología del GTR también influyen en la obtención de productos desvulcanizados, afectando a la disminución de la densidad de la red entrecruzada y a la selectividad.

La sensibilidad del proceso de desvulcanización a las características del GTR varía según la técnica de desvulcanización.

El proceso de molienda y el de desvulcanización deben ser considerados en conjunto a la hora de desvulcanizar las partículas de caucho de NFU.

Respecto al compuesto autorreparable con caucho de neumático desvulcanizado

La desvulcanización mejora notablemente la dispersión del GTR, mejorando la compatibilidad con la matriz de SBR.

En lo que respecta al rendimiento del compuesto autorreparable - comportamiento mecánico y reparación- valores altos de área superficial y disminución de densidad de red del caucho de neumático desvulcanizado, hacen que su la incorporación (i.e. aumentar la concentración) de dGTR sea beneficiosa.

Para mejorar el comportamiento mecánico de los compuestos de SBR se requieren las propiedades elásticas de la carga desvulcanizada, mientras que para mejorar la capacidad de reparación se requiere que la carga aporte movilidad molecular. Es necesario, por tanto, un equilibrio entre ambos en el producto desvulcanizado.

El impacto de este tipo de cargas sobre el comportamiento mecánico es sustancialmente mayor que sobre la capacidad de reparación.

Con respecto a las partículas de caucho de neumático originales (GTR), se logró, mediante su desvulcanización, duplicar la cantidad incorporada en la matriz autorreparable de SBR (20 ppc \rightarrow 40 ppc) sin deteriorar el comportamiento mecánico ni la capacidad de reparación.

Mediante la desvulcanización se lograron mejoras, respecto a los valores más altos de los compuestos con GTR (20 ppc), del 210 % y del 130 % en la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura en los compuestos vírgenes, respectivamente; y mejoras del 110 % y del 160 % para las mismas propiedades en los compuestos reparados, duplicando el contenido de caucho de neumático.

Respecto al impacto ambiental

El impacto ambiental del SBR autorreparable disminuye con la incorporación de caucho de NFU desvulcanizado. La técnica del análisis de ciclo de vida (ACV) ha permitido tener una primera aproximación del efecto de incorporar caucho de NFU en el impacto ambiental del SBR autorreparable. Con la desvulcanización del GTR se incrementa notablemente la cantidad de caucho de NFU que puede ser incorporado y que mejora significativamente su comportamiento mecánico, reduciendo, así, el impacto ambiental del compuesto autorreparable.

Aunque con la incorporación de caucho de NFU no se logra mejorar o igualar el impacto ambiental del compuesto autorreparable con respecto al SBR convencional, si permite dar un paso en la dirección correcta, disminuyendo significativamente su impacto ambiental, avanzando, con ello, en el cometido de lograr equiparar el caucho autorreparable al convencional.

6.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

En la tesis se han abordado varios procesos de desvulcanización, los cuales han sido llevados a cabo en equipos convencionales (mezclador interno, microondas). Aunque eficaces, estos presentan ciertas limitaciones para la desvulcanización. Por ejemplo, respecto al proceso de desvulcanización termomecánico, que ha sido el principal del trabajo de investigación, el control de la temperatura durante la aplicación de la cizalla es necesario, con el fin de poder controlar los fenómenos de rotura de los enlaces de entrecruzamiento y de las cadenas poliméricas. Por consiguiente, el desarrollo de equipos específicos para la desvulcanización de cauchos debiera ser abordado.

Adicionalmente, dado el impacto significativo que las características (tamaño, porosidad) del caucho de neumático molido (GTR) pueden llegar a tener en los procesos de desvulcanización y que tienen en las propiedades de los compuestos de caucho, es imperativo estudiar en base a qué características, más allá del tamaño de partícula, sería conveniente catalogar este producto con la intención de contribuir con los subsecuentes procesos de transformación y usos.

Por otro lado, respecto a los compuestos autorreparables con caucho de neumático, se ha logrado mejorar su rendimiento con el aumento de su concentración, que era el objetivo último del trabajo. No obstante, se ha visto que la incorporación de caucho de neumático desvulcanizado aumenta de forma dispar el comportamiento mecánico y la capacidad de reparación. Por tanto, se deberían estudiar otras modificaciones superficiales (oxidación, plasma, ozono) en combinación a la desvulcanización, con el fin de mantener las significativas mejoras en el comportamiento mecánico e incrementar la capacidad de reparación a la vez.

Apéndice

COMUNICACIONES ORALES RELACIONADAS CON LA TESIS

Devulcanized tire rubber as a reinforcement for self-healing rubbers: Key factors. XVI Reunión del Grupo Especializado de Polímeros GEP de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y de la Real Sociedad Española de Física (RSEF) (GEP-SLAP 2022). San Sebastián, España. Mayo de 2022.

Papel que desempeña la estructura del caucho de neumático en la desvulcanización y en compuestos autorreparables. XVI Jornadas Latinoamericanas de Tecnología del Caucho. Buenos Aires, Argentina. Noviembre de 2021.

Study of the effect of devulcanized tyre rubber characteristics on the trade-off between mechanical properties and self-healing ability of self-healing rubber compounds. X Congreso de jóvenes investigadores en polímeros (JIP-2019). Burgos, España. Mayo de 2019

Desarrollo de elastómeros autorreparables a partir de caucho desvulcanizado (Póster). V Jornada de Doctorandos del PhD en Ingeniería Industrial. Valladolid, España. Julio de 2019.

Desarrollo de elastómeros autorreparables a partir de caucho desvulcanizado. V Jornada de Doctorandos del PhD en Ingeniería Industrial. Valladolid, España. Julio de 2018.

OTRAS COMUNICACIONES ORALES

Processing of recycled polyethylene films to produce low-density foams with the same features as virgin analogues. 17th International Conference on Advances in Foam Materials & Technology. Valladolid, España. Octubre de 2019.

Study of cross-linking process with organic peroxides for polyolefin recycled matrixes to be used in high-value applications. XV Reunión del Grupo Especializado de Polímeros GEP de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ) y de la Real Sociedad Española de Física (RSEF) (GEP-2018). Huelva, España. Septiembre de 2018.

ACTIVIDADES DE DISEMINACIÓN RELACIONADAS CON LA TESIS

Materiales autorreparables a partir de caucho de neumático. Three-Minute Thesis 2018. Valladolid, España. Octubre de 2018.

PUBLICACIONES DE LA TESIS

Alonso Pastor LE, Núñez Carrero KC, Araujo-Morera J, Hernández Santana M, Pastor Barajas JM. Setting Relationships between Structure and Devulcanization of Ground Tire Rubber and Their Effect on Self-Healing Elastomers. *Polymers* 2021; 14(1), 11. (Q1)

Núñez Carrero KC, **Alonso Pastor LE**, Hernández Santana M, Pastor Barajas JM. Design of self-healing styrene-butadiene rubber compounds with ground tire rubber-based reinforcing additives by means of DoE methodology. *Materials & Design*. 2022. (Q1. En revisión)

OTRAS PUBLICACIONES

Núñez K, Tanasi P, Asensio M, Herrero M, **Alonso LE**, Guerrero J, Pastor J.M. In situ polymerisation of stereospecific propylene nanocomposites blends. Optimising mechanical properties. *Polymer*. 2022; 240, 124480. (Q1)

ARTÍCULOS DE DISEMINACIÓN RELACIONADOS CON LA TESIS

Alonso Pastor LE. Impacto de la estructura del polvo de neumático en compuestos autorreparables. *Revista SLTCaucho | Ciencia y Tecnología en América Latina*. 2022, 49, 20-25.

Alonso Pastor LE, Núñez Carrero KC, Araujo-Morera J, Hernández Santana M, Pastor Barajas JM. Estudio de la microestructura del caucho de neumático como herramienta para diseñar elastómeros autorreparables. *Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros*. 2021. 122(773), 13 – 18.

Article

Setting Relationships between Structure and Devulcanization of Ground Tire Rubber and Their Effect on Self-Healing Elastomers

Luis E. Alonso Pastor ¹, Karina C. Núñez Carrero ^{2,*}, Javier Araujo-Morera ³,
Marianella Hernández Santana ^{3,*} and José María Pastor ^{1,2}

¹ Department of Condensed Matter Physics, University of Valladolid, Paseo del Cauce, 47010 Valladolid, Spain; luialo@cidaut.es (L.E.A.P.); jmpastor@mc.uva.es (J.M.P.)

² Foundation for Research and Development in Transport and Energy (CIDAUT),

Parque Tecnológico de Boecillo, Plaza Vicente Aleixandre Campos 2, 47051 Valladolid, Spain

³ Institute of Polymer Science and Technology (ICTP-CSIC), Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain; jaraujo@ictp.csic.es

* Correspondence: kamun@cidaut.es (K.C.N.C.); marhema@ictp.csic.es (M.H.S.)

Abstract: The use of devulcanized tire powder as an effective reinforcement in self-healing styrene-butadiene rubber (SBR) compounds has been investigated for the first time in this work. For this purpose, the evolution of the microstructure of the rubber from end-of-life tires (ELTs) was studied during granulation, grinding and devulcanization through an exhaustive characterization work in order to relate the final microstructure with the mechanical response of the repaired systems. Different morphologies (particle size distribution and specific surface area) obtained by cryogenic and water jet grinding processes, as well as different devulcanization techniques (thermo-mechanical, microwave, and thermo-chemical), were analyzed. The results demonstrated the key influence of the morphology of the ground tire rubber (GTR) on the obtained devulcanized products (dGTR). The predictions of the Horikx curves regarding the selectivity of the applied devulcanization processes were validated, thereby; a model of the microstructure of these materials was defined. This model made it possible to relate the morphology of GTR and dGTR with their activity as reinforcement in self-healing formulations. In this sense, higher specific surface area and percentage of free surface polymeric chains resulted in better mechanical performance and more effective healing. Such a strategy enabled an overall healing efficiency of more than 80% in terms of a real mechanical recovery (tensile strength and elongation at break), when adding 30 phr of dGTR. These results open a great opportunity to find the desired balance between the mechanical properties before and after self-repair, thus providing a high technological valorization to waste tires.

Keywords: end-of-life tires (ELTs); ground tire rubber (GTR); grinding process; devulcanization; self-healing



Citation: Alonso Pastor, L.E.; Núñez Carrero, K.C.; Araujo-Morera, J.; Hernández Santana, M.; Pastor, J.M. Setting Relationships between Structure and Devulcanization of Ground Tire Rubber and Their Effect on Self-Healing Elastomers. *Polymers* **2022**, *14*, 11. <https://doi.org/10.3390/polym14010011>

Academic Editors: Eliaz Esmizadeh and Ali Valadifard

Received: 19 November 2021

Accepted: 17 December 2021

Published: 21 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Tires are mandatory products for the mobility of people and goods. However, these vital elements are not capable of being recycled due to their complex structures. Nowadays, the amount of waste tires discarded worldwide is approximately 800 million units, 10 million tons per year. If one considers that the amount of natural and synthetic rubber in tires is about 60%, 6 million tons of rubber from tires are disposed each year [1,2]. In this sense, giving a second life and valorization to end-of-life tires (ELTs) has become a global priority.

Some of the previously considered solutions for the disposal of ELTs (e.g., landfilling and incineration) have become less and less viable because of the associated environmental problems and high recovery costs. Instead, the reuse and valorization of the constituent materials have become the preferential solution. Methods and technologies that transform

ELTs into raw materials primarily depend on the use of the tire (passenger cars, trucks, airplanes, etc.) since each application involves different rubber compounds. These technologies are grouped into three levels [3–5], following the circular economy model [6]. Level 1 includes the direct use of the tire, as well as mechanical treatments that destroy its structure (bead, sidewall or tread removal, cutting, compression, baling) [3–5]. Level 2 is made up of technologies that further reduce ELTs' rubber size [3–5]. The resulting product, commonly called ground tire rubber (GTR), comes in different particle sizes in the form of chips (10–50 mm), granules (1–10 mm), and powder (<1 mm). There are three main technologies included in level 2: mechanical grinding, cryogenic grinding, and water jetting. Regarding GTR characteristics, there are significant differences between technologies. The GTR obtained with mechanical milling has a higher degree of oxidation and degradation caused by the large amount of heat generated during grinding; as the size is reduced, more damage is exerted to the rubber. Cryogenic GTR has a relatively smooth surface and a wide particle size distribution. GTR obtained with a water jet is porous and has a larger specific surface area compared to its cryoground peers [1]. In general, distinctions in the field of application are based on the particle size but not on the technology. The main uses of higher-size particles (chips and granules) include road and sport foundations, soil treatments, noise barriers, playground and sport surfaces, and footwear [4,7]. Meanwhile, powder is principally used as filler in rubberized asphalt [7–10], in building and construction and in concrete [7,9,11,12], as porous bitumen binders [4], in playground surfaces and trails for athletics [7,13] in automotive floor mats [7], and as filler for tires [4]. In addition, the outputs of level 2 are often used as feedstock for next-level processes. Level 3 mainly includes the pyrolysis and devulcanization [14] of ELT rubber. Pyrolysis refers to a thermal degradation in the absence of oxygen at a temperature range of 400–800 °C. The valuable products generated are pyrolysis gas, oil, and char (which consists of carbon black (CB), ashes, and inorganic particulates) [5]. Meanwhile, devulcanization is, by definition, the rupture of the sulfur–sulfur (S–S) and/or carbon–sulfur (C–S) bonds that constitute the three-dimensional structure formed during the vulcanization of the rubber [1,13,15]. However, this definition is somehow misleading, since it is commonly used to describe any process that aims to obtain a rubber compound that can be processed and vulcanized similarly to pristine rubber, regardless of whether the crosslinks or the main chain are broken. Currently, devulcanization is being approached by thermal, mechanical [16], chemical [17], biological, microwave [18], and ultrasonic techniques, as well as their combinations (e.g., thermo-chemical, thermo-mechanical, and mechano-chemical) [5,19–21]. Devulcanized products are very diverse and mainly distinguished by having different degrees of network breakage with the subsequent crosslink rupture and main chain scissions. Devulcanized GTR (dGTR) is primarily used to obtain thermoplastic elastomers (TPEs) [22], to obtain automotive parts, and as a secondary ingredient for tires [4]. However, the balance between network breakage and backbone chain scissions has an important effect on the final performance of the rubber product [1].

The main current challenge is related to improving the efficiency of the abovementioned technologies and to transforming ELTs into new raw materials and products with high added value. In line with this objective, research in which, for example, recycled fibers from car tire waste were used to successfully develop a rubber aerogel, has been carried out. Aerogels are ideal for many high-value applications such as drug-delivery pharmaceuticals, filters for pollutants, and building insulation materials [23–25]. It has also been discovered that tire pyrolysis produces value-added products such as tire pyrolysis oil (TPO) and char. TPO can be used as precursor in the synthesis of carbon nanotubes, and char can be converted to porous carbon structures that can be used as adsorption and energy-storage materials such as supercapacitors and batteries [26]. One previous work of the authors also contributed to the aforementioned objective, where GTR was used as effective reinforcement in self-healing materials [27]. In contrast to “classical” materials, self-healing materials are those capable of partially/completely restoring their initial properties and/or functionalities without significant human intervention [10]. There

are basically two ways to develop self-healing polymers [28–31]. The first is based on the integration of discrete containers (capsules, fibers, or vascular networks) loaded with active components into the matrix material. When damage occurs, the containers break and release the healing agent to repair the damage. This is the so-called extrinsic concept. The second approach concerns the development of so-called intrinsically self-healing materials, that is, materials containing dynamic bonds that can restore their chemical or physical connections after damage under the influence of a non-disruptive external stimulus. A number of dynamic bonds have been shown to enable healing: Diels–Alder (DA) and retro-Diels–Alder (retro-DA) based bonds; hydrogen bonds in supramolecular networks; coordination complexes; disulfide-based chemistries; among others. However, these materials face a trade-off between mechanical performance and reparability—the higher the reparability, the lower the mechanical performance. One possible solution to overcome this trade-off is by reinforcing them. Hence, in this study, styrene-butadiene rubber (SBR) compounds that combine self-healing properties and good mechanical performance were developed thanks to the use of GTR as reinforcement. Contrary to analogue CB compounds, the mechanical performance of the self-healing rubber was enhanced (up to 80%) without adversely affecting the healing efficiency, resolving the problem of achieving both good reparability and good mechanical performance [27].

The work presented here is part of an ongoing research line that aims to develop elastomeric systems that can combine self-healing properties with the use of ELT rubber by acting on the tire rubber compound and using devulcanized rubber as reinforcement in self-healing matrices. We report the systematic and comparative microstructural analyses of diverse ground tire rubber (GTR) and devulcanized ground tire rubber (dGTR) originating from end-of-life truck tires (mainly composed of natural rubber (NR)) and obtained by different methods and technologies, thus enabling the definition of a structural model related to the selectivity of the applied devulcanization process. This is intended to demonstrate the possibilities of both the secondary raw material and the available recycling levels (i.e., level 2: grinding and level 3: devulcanization) used to valorize rubber from ELTs. Accordingly, self-healing SBR compounds filled with GTR and dGTR were prepared and characterized. These results were used to establish a relationship between the microstructures of GTR and dGTR and the self-healing efficiency and mechanical performance of SBR compounds. Finally, it is expected that this work will contribute to the perception of the recycling of ELTs as not only a benefit for the environment and the economy but also an opportunity for scientific-technological progress.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

2.1.1. Ground Tire Rubber (GTR)

Rubber granules from end-of-life truck tires were used. Two grinding technologies were further employed: cryogenic grinding and water jetting. Lehigh Technologies supplied cryogenic GTR (GTR-Cryo) and Rubber Jet supplied the GTR obtained with water jet technology (GTR-WJ), both within the same particle size range. Details on the particle size and composition of the as-received departure material (granules) and the resulting ground material (powder) are reported in Supplementary Material Table S1.

2.1.2. Devulcanized Ground Tire Rubber (dGTR)

Three robust devulcanization techniques, based on different principles, were chosen to devulcanize the GTR powder samples. The procedures are described below.

Thermo-Mechanical (TM) Devulcanization

TM devulcanization was carried out in an internal mixer (Thermo Electron Corporation, Karlsruhe, Germany) with a filling volume of 70%, using Banbury-type rotors at room temperature and a rotor speed of 30 rpm for 10 min. Although the equipment was

initially at room temperature, friction heated the material. As a result, the average process temperature was 70 °C.

Microwave (MW) Devulcanization

Microwave devulcanization was carried out in a microwave prototype [32,33]. Samples of 30 g were used. Devulcanization was performed at 700 W and 80 rpm/min, with an exposure time of 6 min.

Mechano-Chemical (CH) Devulcanization

Bis(3-triethoxysilyl propyl) tetrasulfide (TESPT) was used as devulcanizing agent following previously reported procedures [17,34,35]. GTR was extensively mixed with TESPT at a ratio of 6 mL of TESPT/100 g of GTR and subsequently soaked for 24 h prior to devulcanization. Then, the mixture was transferred to an internal mixer (Thermo Electron Corporation, Karlsruhe, Germany) using Banbury-type rotors and a filling volume of 70%. The device was at room temperature at the beginning, the process time was 40 min, and the average temperature of the material was 67 °C.

2.1.3. Self-Healing SBR Compounds

Styrene-butadiene rubber (E-SBR Europrene 1502) and commercial-grade vulcanizing additives supplied by Sigma-Aldrich (Burlington, MA, USA) were used as-received. Table 1 compiles all the prepared formulations.

Table 1. SBR compounds recipes in phr (parts per hundred parts of rubber).

Ingredient (phr)	Compound				
	SBR	SBR/GTR-Cryo	SBR/GTR-WJ	SBR/dGTR-Cryo	SBR/dGTR-WJ
SBR	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5
SA	1	1	1	1	1
CBS	1	1	1	1	1
S	1	1	1	1	1
GTR		30	30		
dGTR				30	30

Mixing was performed in an open two-roll mill (Comerio Ercole, Busto Arsizio, Italy) at room temperature using a rotor speed ratio of 1:1.5. First, rubber was passed through the rolls until a band was formed. The activating complex (zinc oxide (ZnO) and stearic acid (SA)) and filler (GTR or dGTR powder) were then progressively added to the rubber; finally, the curatives (N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulphenamide (CBS) and sulfur (S)) were added.

The crosslinking process was followed using a Rubber Process Analyzer (Alpha Technologies, Bellingham, WA, USA) at curing temperature $T_c = 160$ °C, frequency of 0.833 Hz, and 2.79% strain for 60 min. The composites were then vulcanized in an electrically heated hydraulic press (Gumix, Fort Lee, NJ, USA) at 160 °C and 200 MPa according to their t_{90} , as derived from the corresponding curing curves (see Supplementary Material Table S2). Samples were cut out from press-cured sheets to perform all the characterization and testing.

2.2. Characterization

2.2.1. GTR and dGTR Characterization

Sol Fraction

About 5 g of GTR or dGTR were extracted (Soxhlet extraction) in acetone for 24 h and subsequently extracted in toluene for 72 h. After extraction, each sample was dried at

45 °C until a constant weight was reached. The sol fraction for each of the extractants was calculated with Equation (1).

$$Sol (\%) = \left(1 - \frac{W_{gel}}{W_{sample}}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

where W_{gel} is the weight of the extracted sample and W_{sample} is the weight of the sample before extraction.

The sol fraction was defined as the sum of the soluble fractions in acetone and toluene.

Crosslink Density

The crosslink density (ν) in the mass-basis form, which is the number of moles of sulfur crosslinks per unit mass of rubber, was determined through equilibrium swelling experiments. About 0.2 g of the acetone-extracted powder sample were placed in toluene at room temperature and in darkness—to avoid molecular changes—for 72 h. Analyzing samples in powder form without any additional processing avoids possible alterations of the crosslink density [33]. The toluene was refreshed every 24 h in order to ensure equilibrium swelling. The swollen samples were taken out from the solvent, carefully removing any solvent excess, and then weighed again. After that, samples were dried at 45 °C until a constant weight (–48 h).

Crosslink density was calculated using the Flory–Rehner equation [36] considering tetra-functional crosslinks; Equation (2). For further details, see Supplementary Material S3.

$$\nu = -\frac{1}{2 \cdot \rho_r \cdot V_s} \cdot \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2}{V_r^{1/3} - V_r/2} \quad (2)$$

Horikx Plots

M.M. Horikx derived a theoretical relationship between the soluble fraction generated after the degradation of a polymer network and the relative decrease in crosslink density as a result of either main-chain scission or crosslink breakage [37]. The application of the Horikx approach to evaluate devulcanization was experimentally verified by Verbruggen [38] and Seghar [39] in different ways. According to Horikx, when only main chain scission takes place, the relative decrease in crosslink density is given by Equation (3):

$$1 - \frac{\nu_f}{\nu_i} = 1 - \frac{(1 - \sqrt{s_f})^2}{(1 - \sqrt{s_i})^2} \quad (3)$$

where ν_i is the crosslink density of the untreated vulcanizate, ν_f is the crosslink density of the vulcanizate after treatment, s_i is the soluble fraction of the untreated vulcanizate, and s_f is the soluble fraction after treating the vulcanizate.

On the other hand, when only crosslink breakage takes place, the soluble fraction is related to the relative decrease in crosslink density by Equation (4):

$$1 - \frac{\nu_f}{\nu_i} = 1 - \frac{\gamma_f (1 - \sqrt{s_f})^2}{\gamma_i (1 - \sqrt{s_i})^2} \quad (4)$$

where the new parameters γ_i and γ_f are the average numbers of crosslinked units per chain before and after treatment, respectively.

Horikx plots are a representation of s_f as a function of the relative decrease in the crosslink density, defined as:

$$\text{Relative decrease in crosslink density} = 1 - \frac{\nu_f}{\nu_i} \quad (5)$$

Horikx theoretical curves were drawn using Equations (3) and (4). For this, the initial soluble fraction s_i was determined by the swelling test according to Equation (1), s_f varied between s_i and 1, and the crosslink indexes γ_i and γ_f were calculated from sol fraction by Equation (6), as described by Verbruggen et al. [38].

$$s = \frac{(2 + \gamma) - (\gamma^2 + 4\gamma)^{1/2}}{2\gamma} \quad (6)$$

The values of the treated vulcanizates were then plotted on the graph, and their positions with respect to the theoretical lines was evaluated.

The quantitative values of the network rupture and the selectivity of the devulcanization process could be estimated from the Horikx diagrams via the calculation of the percentage of devulcanization according to the methodology proposed by Edwards et al. [40], as detailed in Supplementary Material, S4.

Thermogravimetric Analysis (TGA)

Thermogravimetric curves were obtained using a thermal analyzer (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA). Samples of ~10 mg were heated from 25 to 600 °C under a nitrogen atmosphere (inert medium) and in air (oxidant medium) from 600 to 1000 °C at a heating rate of 10 °C/min.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphological analysis of the GTR and dGTR powder and SBR compounds was achieved with scanning electron microscopy (Hitachi, Chiyoda, Tokyo, Japan). Samples were sputter-coated with gold–palladium prior to observation.

Particle Size Distribution

GTR and dGTR powder (~0.05 g) were previously dispersed in 20 mL of a water/ethanol 70/30 solution with 0.2 mL of the surfactant Triton X-100. The suspension was sonicated in an ultrasound bath (Elmasonic, Singen, Germany) for about 2 h. The particle size distribution was obtained by means of a laser scattering particle size distribution analyzer (Coulter, Barcelona, Spain). A volume-standard cumulative distribution was measured under stabilized conditions. Each sample was subjected to a 60 s optical measurement.

BET Surface Area

The BET surface areas of GTR powder were determined by nitrogen volume adsorption at −196 °C using a surface area and porosity analyzer (Micromeritics, Norcross, Georgia, USA). GTR was previously vacuum dried at 80 °C.

X-ray Photoelectron Spectroscopy

X-ray photoelectron measurements were performed on the surfaces of the GTR samples using a spectrometer (Fison Instruments, Ipswich, United Kingdom) equipped with a hemispherical electron analyzer (CLAM 2) and an Mg K α X-ray source (1253.6 eV) operated at 300 W. Binding energies were corrected to the carbon 1s peak located at 285 eV.

Fourier Infrared Spectroscopy–Attenuated Total Reflectance (FTIR–ATR)

The FTIR–ATR spectra of dGTR and the products extracted with acetone and toluene were obtained using a Tensor 27 model Bunker spectrometer. The gel fractions were analyzed. Spectra were normalized to the SiO₂ signal [33], and the relevant signals were analyzed [33,41] (see Supplementary Material Figure S5).

2.2.2. Self-Healing Rubber Compounds Characterization

Tensile Testing

Dog-bone shape specimens (Type 2, UNE-ISO 37) were used for uniaxial tensile testing. Tests were done on a universal mechanical testing machine (Instron, Norwood, MA, USA) equipped with a 1 kN load cell. Samples were stretched until failure at a constant crosshead speed of 200 mm/min at room temperature. Stress at break (ultimate stress) and strain at break (ultimate strain) were determined in order to mechanically characterize the SBR compounds.

Healing Protocol

Dog-bone specimens were manually cut in the center with the aid of a razor blade, thus creating a proper joining area. In order to heal the specimens, the two separated parts were carefully repositioned together and fastened with clamps. Then, they were placed in an oven at 130 °C for 1 h. These conditions were selected as optimal after evaluating different healing protocols and using 70 °C and 7 h as departing conditions [42]. The thermally treated specimens were subjected to a tensile test with the abovementioned testing conditions. Healing efficiency (η) was calculated by Equation (7):

$$\eta(\%) = \frac{P_{Healed}}{P_{Pristine}} \cdot 100 \quad (7)$$

where P_{Healed} and $P_{Pristine}$ are the property of interest (tensile strength or elongation at break) of the healed and pristine specimen, respectively, determined under the same test conditions.

3. Results and Discussion

The results derived from this research are divided in three sections. In the first section, we discuss the effect of the grinding technology (cryogrinding and water jet) on the microstructure of GTR. The second section is devoted to evaluating systematically various devulcanization techniques on different GTR samples and discussing their effectiveness towards selective devulcanization. In the last section, the incorporation of GTR and dGTR into a self-healing SBR compound is discussed, establishing proper relationships between the healing capability and the optimal and selective devulcanization technology.

3.1. Effect of Grinding Technology on the Microstructure of GTR

TGA was conducted to study the effect of the grinding technology on the thermal stability of GTR and its composition (rubbers, fillers, ash, etc.). In Figure 1a, one can see three main losses that correspond to natural rubber (NR) (1st loss); a mixture of styrene-butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR) (2nd loss), and carbon black (CB) (3rd loss), as previously reported by the authors [27]. It should be noted that GTR with a high NR content was purposely selected because this type of rubber more easily devulcanizes than SBR. When SBR is the major component of GTR, the network is more stable and less prone to devulcanize [1]. By looking at the first two losses, one can also notice that both industrial technologies (cryogrinding and water jet) did not seem to affect the degradation and relative content ratio of the resulting GTR powder. On the other hand, differences were observed in the third loss. A further analysis was carried out with XPS, which is discussed in Section 3.2.

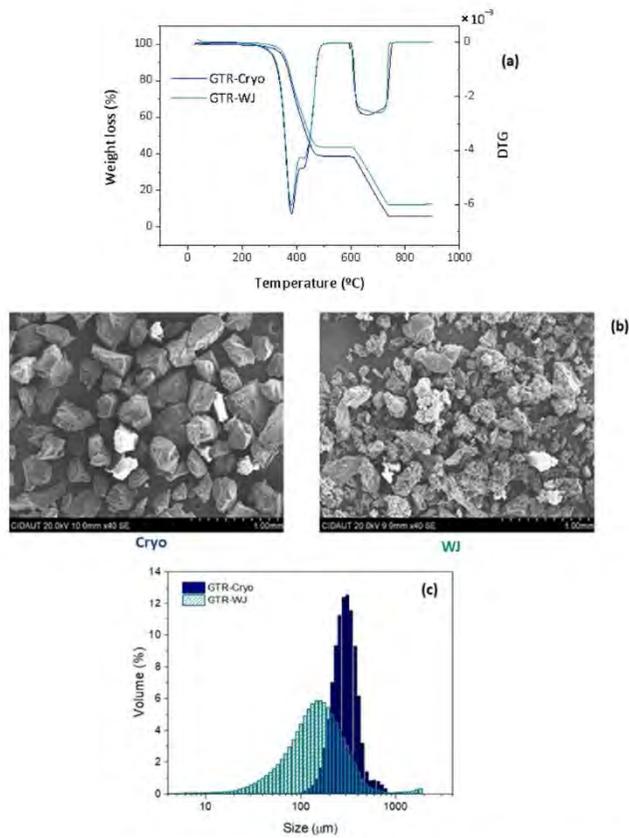


Figure 1. (a) DTG curves, (b) SEM micrographs, and (c) particle size distribution of the GTR obtained with cryogenic and water jet technologies.

Regarding the morphology of both GTR, SEM micrographs (Figure 1b) show important differences between the two technologies, as expected. The cryogenic technology seemed to produce bigger particles with a smooth surface; meanwhile, water jet powder seemed to be composed of more irregular particles with a broader size distribution. BET measurements

and laser scattering measurements confirmed this observation, as seen in Figure 1c and Table 2. Other authors have found equivalent results [1,13,43].

Table 2. Average particle size, BET surface, and surface relative element content of the GTR obtained with cryogenic and water jet technologies.

	Powder Sample	
	GTR-Cryo	GTR-WJ
Average particle size (μm)	317 (6)	193 (33)
BET surface area (m^2/g)	0.0209	0.1696
Element content (%)		
C	82.37	88
O	13.59	10.67
Si	4.04	1.33
O/C	0.16	0.12

The chemical composition of the GTR surface was also investigated by means of XPS. The C 1s and O 1s core spectra of GTR-Cryo and GTR-WJ are shown in Figure 2. The deconvolution of the C 1s shows the characteristic peaks at binding energies of 284.5 eV (C=C), 285 eV (C-H), and 286.5 eV (C-OH) [6], with no noticeable differences between the two grinding methods. Meanwhile, the O 1s can be deconvoluted into two peaks related to double (O=C) and single (O-C) bonds at 530 and at 532.4 eV, respectively [44,45]. The intensity of both contributions seemed higher for GTR-Cryo, assuming that more oxygenated groups were present in this ground powder. The high compressive shear stress during the cryogrinding process could have generated active chains that could have subsequently been converted into oxidation products. Data in Table 2 show the relative element content (carbon (C), oxygen (O), and silicon (Si)) in each GTR. The higher O content in GTR-Cryo and the higher O/C ratio are evidence of the slight oxidation process occurring during the cryogrinding. As is discussed in the next sections, the morphology and structure of both GTR samples and their dispersion in the rubber matrix play decisive roles for achieving good mechanical and healing performance.

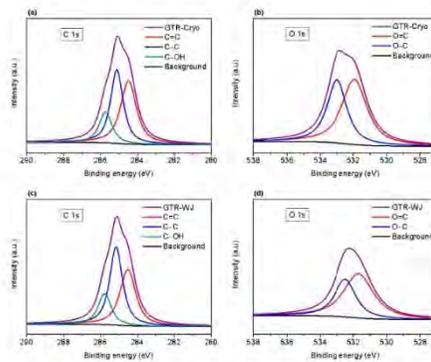


Figure 2. XPS C and O core spectra of: (a,b) GTR-Cryo and (c,d) GTR-WJ.

3.2. Comparison of Different Devulcanization Processes of GTR and Their Effect on Crosslink Breakage Selectivity

Three devulcanization technologies based on different principles—thermo-mechanical (TM), microwave (MW), and mechano-chemical (CH)—were applied to the GTR studied in the previous section. Based on the trigger (temperature, shear forces, and radiation), it is possible to excite the atoms to enable the vibration of bonds and their rupture depending on the bond energy (S-S, 268 kJ/mol; C-S, 285 kJ/mol; C-C, 346 kJ/mol) [46]. Figure 3 shows a comparison of the properties of the devulcanized powder (dGTR) after applying the above-mentioned techniques. Special attention has been paid to the soluble fractions extracted in both acetone and toluene, associated with free surface short and long chains, respectively (Standard ASTM D297-93), in order to correlate them with the resulting microstructures.

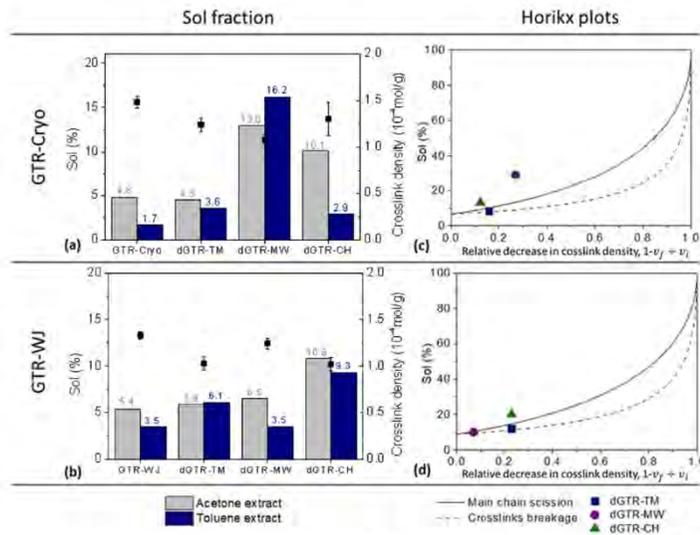


Figure 3. Sol fraction, crosslink density (a,b), and Horikx plots (c,d) of the GTR obtained with different grinding technologies and their devulcanized products.

In the case of the dGTR obtained by the TM procedure, the Horikx plots show that regardless of the departing GTR (GTR-Cryo or GTR-WJ), the devulcanization was mostly selective (see Figure 3c,d). Both experimental points are positioned near the crosslink scission curve, meaning that the breakage of S-S bridges (with the lowest bond energy) dominated the reclamation of the rubber after being exposed to mechanical shearing. Moreover, the dGTR-TM obtained with GTR-WJ showed a lower crosslink density (1.03 vs. 1.24×10^{-4} mol/g) and a higher extracted fraction in toluene (6.1 vs. 3.6%) compared to its peer obtained with GTR-Cryo; additionally, a higher relative decrease in crosslink density was achieved for GTR-WJ. Hence, TM devulcanization seems more efficient when it is applied to WJ-derived particles. It is important to note that the departing

GTR-WJ presented a higher percentage of extracted chains in toluene compared to GTR-Cryo (see Figure 3a,b). This higher sol fraction (understood as more free surface long polymeric chains [40,47,48]) plus the larger surface area and higher surface activity (due to the exposure to strong erosion from water jets) [43] of GTR-WJ contributed to the higher decrease in the network density.

The second devulcanization method analyzed was the MW. According to this technique, the composite interacts with the electromagnetic field, absorbs the MW radiation, and transforms it into heat to promote the breakage of main chain linkages and/or crosslinks [41]. Opposite to what was observed for TM devulcanization, significant differences were detected for the MW procedure depending on the characteristics of the departing GTR. For the dGTR-WJ particles, there were no significant changes in the toluene and acetone extractions or in the crosslink density compared with the baseline GTR-WJ. Meanwhile, the dGTR-MW obtained with GTR-Cryo showed noteworthy changes (+270% and +950% in acetone and toluene extractions, respectively). The experimental point on the Horikx's curves (Figure 3c) shows that these striking changes were mostly associated with main chain scission (degradation). Due to this degradation, high percentages of short polymeric chains could be extracted in acetone. In contrast, the point corresponding to the dGTR obtained with GTR-WJ (Figure 3d) demonstrates more selectivity towards devulcanization.

Some authors [33,49] have related the effectiveness of the MW technique to the composition of the sample, reporting that hydrophilic silica favors MW devulcanization. They suggested that the water absorbed by the silica evaporates when the ground powder is microwaved [49], acting as a catalyst and improving the devulcanization [33]. In this regard, it is not surprising that the dGTR obtained with GTR-Cryo (with its higher Si content related to the silica used as reinforcing filler, as evidenced by XPS) showed a higher relative decrease in crosslink density due to main chain scissions. Hence, one could conclude that the composition of waste rubber seems to have an important effect on the effectiveness of the subsequent MW devulcanization, while selectivity relies more on the previous grinding method. Regarding the CH devulcanization technique, important differences were also observed between GTR-Cryo and GTR-WJ. A higher decrease in crosslink density was achieved in the dGTR obtained with GTR-WJ, in addition to a higher percentage of the toluene fraction. This fact could again be related to the higher specific surface area of GTR-WJ, which, in this particular case, enabled the better incorporation of the devulcanization agent [17,34,35] and thus higher efficiency in the reclaiming process. However, the results from the Horikx plots show that regardless of the used GTR, the CH devulcanization process was not selective and chain scission was predominant. These results contrast those obtained by Edwards et al. [40], who concluded that CH devulcanization is more selective for crosslink scission in comparison to TM devulcanization. A plausible explanation for this behavior could be related to the high percentages of acetone extract. We associate this extracted fraction with short, low-molecular-weight polymer chains [40,47,50], as well as with non-rubber components such as devulcanizing agents. Hence, the values of the sol fraction were higher than those traditionally reported based only on the soluble polymer contribution.

In brief, after the comparative analysis of three different devulcanization techniques, one can conclude that the microstructure of the departing GTR influences the obtaining of devulcanized products (dGTR), thus affecting the decrease in the network density and selectivity. Significant sensitivity was observed in the cases of MW and CH devulcanization due to the important influence of the shape and composition of GTR on these techniques. The TM technique showed less dependence on the GTR source. Likewise, it proved to be the most selective crosslink scission method studied according to the interpretation of the Horikx plots, which illustrated a slightly higher selectivity for dGTR-Cryo.

To demonstrate that correct readings of each component of the sol fraction and the Horikx curves were made, the monitoring of the weight loss via TGA was performed (Figure 4). One can see that there was no significant change in the content of degraded

rubber fraction (composed of NR, SBR, and BR) between the departing GTR-Cryo/WJ and their devulcanized components (dGTR-TM) after extraction with acetone. This confirms that no substantial amount of short polymeric chains from degradation appeared after the TM devulcanization.

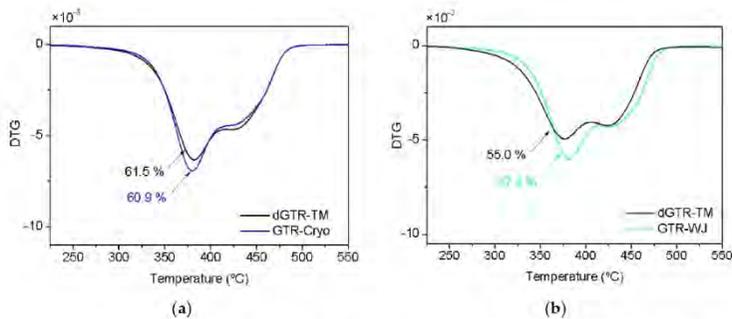
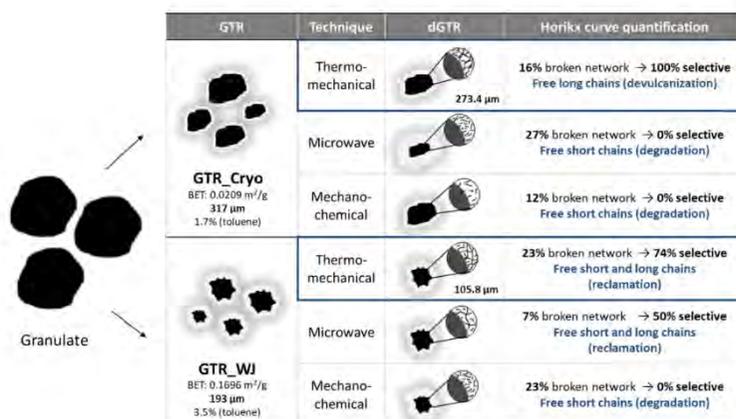


Figure 4. DTG curves of (a) GTR-Cryo, (b) GTR-WJ, and its dGTR-TM after extraction with acetone.

With the obtained information and the quantitative analysis of the Horikx curves (see Supplementary Material, S4), a model of the evolution of the microstructure from granulated to devulcanized material has been proposed, identifying the predominant type of reclamation reaction (see Figure 5). The characteristics of the dGTR-TM devulcanization can be considered interesting for future applications as reinforcement thanks to the high percentages of achieved selectivity (100% and 74% for GTR-Cryo and GTR-WJ, respectively), although the percentages of devulcanization were relatively low (16% and 23%, respectively). This means that only the surface of GTR was devulcanized, thus obtaining a surface-devulcanized product [43]. It is important to highlight that the aim of this work was to obtain a “partially” devulcanized rubber that can act as reinforcement in self-healing matrices. This implies that the elastomeric behavior of GTR is needed. Thus, high devulcanization percentages would be inadequate for two reasons: (i) the non-devulcanized GTR fraction (which is the material that acts as reinforcement) would be too low, and the intended behavior would therefore not take place; (ii) in highly devulcanized samples, a large amount of CB would migrate into the self-healing matrix, which would significantly impair reparability [27].

From the point of view of the microstructure, the presence of free long chains on the surface of dGTR particles could be beneficial for improving their interactions with the components of the rubber formulation, favoring the formation of a good interphase and enabling co-crosslinking between dGTR and the rubber matrix while the tire rubber core acts as reinforcement. Additionally, the TM process analyzed here was conducted at room temperature, reducing energy costs and the generation of toxic and polluting substances. This condition, plus the fact that it does not involve the use of devulcanizing agents or solvents, provides an environmentally friendly and sustainable character to the TM devulcanization. In the next section, these benefits are explored for the first time in self-healing rubber compounds.



The thickness of the grey shadow around the particle represents the qualitative amount of free polymer chains. It is proportional to the loss of crosslink density.

Figure 5. Representation of the microstructural evolution and main reclamation reactions.

3.3. Correlating Microstructure and Devulcanization with Healing Capability of SBR Compounds

The final goal of this research was to propose a new valorized application to GTR and dGTR by incorporating them in a self-healing SBR compound. One key condition required to obtain healing is to have chain mobility through the damaged interface. This can be achieved by molecular interdiffusion/rearrangements and/or by the presence of dynamic bonds (chemical or physical reversible interactions) [51]. In the particular case of intrinsic healing, as in this research, the recovery is based on the reversibility of S–S bonds [10]. Thus, our aim was to correlate the previous microstructural model with the recovery of the mechanical properties of sulfur-cured SBR compounds after imposed localized macroscopic damage. Instead of a self-healing NR matrix (in accordance with the major component of the GTR used in this study), SBR was preferred due to its lower heterogeneity, as well as an extension of previous research [27]. In that study, we determined that SBR/GTR compounds can heal via disulfide exchange reactions. During the cryo-grinding of GTR, the scission of S–S crosslink bonds can occur, thus forming disulfide radicals that can combine with broken polymer chain radicals and recombine with other disulfide radicals.

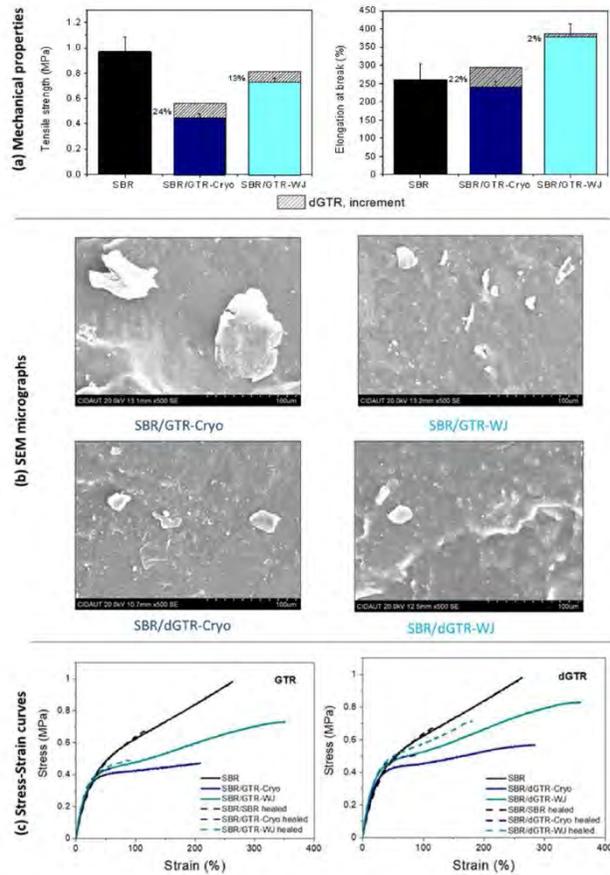
We begin the discussion with the mechanical performance of pristine SBR compounds filled with 30 phr of GTR. The incorporation of both GTR (Cryo and WJ) decreased the mechanical properties of the SBR matrix (see Figure 6a). This behavior could be ascribed to two effects. On the one hand, the sulfur added to the SBR compound could have migrated from the matrix to GTR, reducing the concentration of S in the SBR/GTR compounds and, hence, their crosslink density and mechanical performance (see Supplementary Material Table S2). On the other hand, there seemed to be insufficient bonding between the particles and the virgin matrix. GTR particles were present as a dispersed phase consisting of large grains with poor compatibility and weak interactions with the SBR, as can be observed in SEM micrographs (Figure 6b) [13]. This weak interphase was improved by the use of smaller-sized devulcanized particles (see Supplementary Material Figure S6) that

increased tensile strength, as shown in Figure 6a [52]. The elongation at break was also increased thanks to the plasticization effect of the higher sol fraction, as previously shown in Figure 3 [53]. Many authors have reported the use of compatibilizers (e.g., block and graft co-polymers) that act as bridges between GTR and polymeric matrices for reducing interfacial tension, thus achieving the finer dispersion of GTR in the matrix during blending and enabling morphology stabilization during processing and service life [54]. In this research, the devulcanized fraction was able to form a better interface between GTR and the SBR matrix through one of these mechanisms. One can also highlight the more obvious increases in tensile strength (24%) and elongation at break (22%) in the SBR/dGTR-Cryo when compared to SBR/dGTR-WJ. Thus, we can conclude that the 100% selectivity of the dGTR phase favors the mechanical performance of the SBR compounds.

The type of ground particles (Cryo or WJ) was also found to affect the mechanical behavior of the SBR compounds. As previously detailed, GTR-Cryo presented bigger particles with a smooth surface and smaller surface area. Additionally, the higher oxygen content on the surface (as determined from XPS data) favored hydrogen bonding and van der Waals interactions between the grains, resulting in a strong agglomeration tendency (see Figure 6b) [34]. Meanwhile, GTR-WJ presented smaller particles, the highest BET surface, and a higher sol fraction. As reported by many authors, interfacial adhesion directly increases with specific surface area [1,13] and the content of free polymeric chains [54]. Therefore, it is likely that the surface morphology of the WJ-derived particles explains the improved mechanical properties of the SBR/GTR-WJ compounds. Hence, the mechanical properties of the pristine SBR compounds seem to be very sensitive to both the shape of GTR and the content of free polymeric chains on its surface induced by the devulcanization process.

Figure 6c shows representative stress-strain curves for healed SBR compounds filled with GTR or dGTR. One can see that the healed SBR closely followed the behavior of the pristine SBR, fully recovering the instantaneous elastic modulus and the stress at low strains (<100%). The addition of a filler, either GTR or dGTR, showed an interesting and different effect. At low deformations, all the healed materials matched their pristine peers. However, as the tensile curves evolved, there seemed to be an improvement in the stress level, especially for the SBR/dGTR compounds, although the failure occurred at lower strains. A reasonable justification to this behavior could be as follows. Healing is a thermally triggered process. Temperature increases the mobility of free short and long chains, favoring the formation of entanglements. Additionally, some “revulcanization” of the residual sulfur that remains in GTR or dGTR enables the reformation of new S-S bridges. These two effects exerted a positive influence on the SBR compounds’ performance at the initial stages of deformation in this study. Similar results were reported elsewhere [52].

Quantitatively, we determined the healing efficiency based on two parameters, the recovery of the elongation at break and of the tensile strength, as illustrated in Figure 7. The first reflection we can highlight is that, regardless of the type of particle (ground or devulcanized, Cryo or WJ), the recovery of the mechanical properties seemed to be higher than that observed for the unfilled SBR compound. This was expected. Mechanical properties and healing efficiency are antagonistic properties, especially when dealing with elastomeric materials. For healing to occur, chain mobility and dynamic bonds are required, and this opposes the formation of the irreversible covalent crosslinked network necessary to achieve good mechanical performance [51]. Hence, the decrease in tensile strength shown by the filled compounds resulted in higher healing capabilities. This divergent effect is also valid for explaining the almost full recovery (healing efficiency of 88%) of the SBR compound filled with 30 phr of GTR-Cryo compared to its equivalent with 30 phr of GTR-WJ (healing efficiency of 65%, similar to that of the pure SBR).



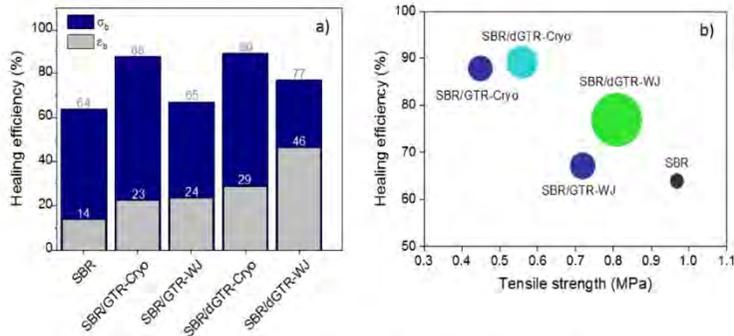


Figure 7. (a) Healing efficiency of SBR compounds with 30 phr of GTR/dGTR. (b) Overall healing performance of SBR compounds. The symbol size is properly scaled according to the recovery of the maximum strain.

The second aspect worth analyzing is the effect of the devulcanization on the healing capability of SBR compounds. From Figure 7a, one can confirm that such a process favored healing in this study. During the TM devulcanization, the selective homolytic scission of S-S took place, thus enabling viscous flow and enhancing the mobility of free short and long polymer chains. Consequently, the interdiffusion of rubber chains and the rearrangement of broken, reversible S-S bonds at the healed interface were favored. If we correlate this behavior with the structural model, one can state that the more selectively devulcanized the material (dGTR-Cryo), the higher mechanical recovery one can achieve in terms of tensile strength. Meanwhile, if we analyze the recovery in terms of elongation at break, the dGTR-WJ showed the highest value. Tensile testing is a standard technique for the determination of self-healing efficiency [55]. The most commonly used parameter is the maximum load at failure of the specimen (tensile strength). However, healing in terms of maximum deformation is of paramount importance in the field of elastomeric materials. The recovery beyond low strains indicates that significant load transfer from the damaged/repared zone to the bulk occurred, leading to higher deformation before failure. In this sense, the SBR/dGTR-WJ compound seems to be the principal choice showing the best overall healing performance in terms of a real mechanical recovery (stress and strain). Figure 7b illustrates a very good representation of these results.

4. Conclusions

This study explored the effect of free polymeric chains on the surface of partially devulcanized recycled tire powder (from end-of-life truck tires) in self-healing SBR compounds. The importance of understanding the evolution of the microstructure during the different levels of the recycling of ELTs (i.e., grinding (GTR) and devulcanization (dGTR)) has also been demonstrated via the establishment of relationships between particle shape, composition, and specific surface area with the efficiency of various devulcanization processes. First, we found that the microstructure of the departing GTR influenced the obtainment of devulcanized products (dGTR), affecting the decrease in the network density and selectivity. Secondly, the thermo-mechanical devulcanization (TM) provided the highest amount of free long chains on the surface of the ground powder, regardless of the type of departing

grinding method (cryogenic or WJ). This devulcanization technique also proved to be the most selective crosslink scission method when dealing with end-of-life truck tires.

A selected content (30 phr) of GTR and TM-dGTR particles was further added to a self-healing SBR compound. The morphological and dynamic features of the grains suggested that the key factors leading to the recovery of the mechanical properties are the high percentage of free surface polymeric chains and high devulcanization selectivity, achieving a healing efficiency of more than 80% based on the recovery of both stress and strain. In conclusion, the research discussed here gathered information at different levels (molecular and micro/macro), and it presents a good phenomenological approach for a better understanding of the underlying healing mechanism taking place in elastomeric materials. Future work will deal with the optimization of devulcanized particle content, as well as the incorporation of GTR/dGTR in filled SBR compounds, in the search of better mechanical properties to be scaled up to real-life applications.

Supplementary Materials: The following are available online at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/polym14010011/s1>. Table S1: Composition and particle size of as-received rubber granules and GTR powder, reported by the supplier; Table S2: Data derived from the curing curves and crosslink density of SBR compounds; S3: Crosslink density; S4: Quantification of selectivity parameter from Horikx plots, Figure S5. (a) FTIR-ATR spectra of dGTR_WJ-TM and the extracted products (gel fractions). Zoom on the regions of interest: (b) C–H and (c) C=C signals, Figure S6. Particle size distribution of GTR and dGTR from cryogrinding and water jet technologies.

Author Contributions: L.E.A.P.: conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, data curation, writing—original draft, and writing—review and editing; K.C.N.C.: conceptualization, formal analysis, resources, data curation, writing—original draft, writing—review and editing, visualization, and supervision; J.A.-M.: investigation and data curation; M.H.S.: conceptualization, formal analysis, resources, data curation, writing—original draft, writing—review and editing, visualization, supervision, project administration, and funding acquisition; J.M.P.: resources, supervision, project administration, and funding acquisition. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the State Research Agency of Spain (AEI) through grants RYC2017-22837 (M.H.S.) and PRE2018-084732 (L.E.A.P.). Furthermore, this work is framed within the OSIRIS Network, which is funded by the Ministerio de Ciencia e Innovación and the CDTI through the 2020 call for grants to Technology Centres of Excellence “Cervera” (CER-2021 1009).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data that support the findings of this study are available on request from the corresponding author, M.H.S.

Acknowledgments: All authors acknowledge Lehigh Technologies and Rubber Jet for kindly providing GTR samples. The authors also acknowledge Xavier Colom Fajula from Universitat Politècnica de Catalunya (Barcelona, Spain) for providing MW devulcanized samples.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Asaro, L.; Gratton, M.; Seghar, S.; Ait Hocine, N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *133*, 250–262. [[CrossRef](#)]
2. Zhang, X.; Lu, C.; Liang, M. Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *J. Polym. Res.* **2009**, *16*, 411–419. [[CrossRef](#)]
3. Shulman, V.L. *Tyre Recycling*. In *Waste*; Shulman, V.L., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 489–515. ISBN 9780123814753.
4. Shulman, V.L. *Introduction to Tyre Recycling: Twenty-Five Years of Tyre Recycling in the EU*; Shulman, V.L., Ed.; European Tyre Recycling Association (ETRA): Brussels, Belgium, 2018.
5. Saputra, R.; Walvekar, R.; Khalid, M.; Mubarak, N.M.; Sillanpää, M. Current progress in waste tire rubber devulcanization. *Chemosphere* **2021**, *265*, 129033. [[CrossRef](#)]

6. Araujo-Morera, J.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A.; Hernández Santana, M. Sustainable mobility: The route of tires through the circular economy model. *Waste Manag.* **2021**, *126*, 309–322. [CrossRef] [PubMed]
7. Nuzaimah, M.; Sapuan, S.M.; Nadlene, R.; Jawaid, M. Recycling of waste rubber as fillers: A review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *368*, 012016. [CrossRef]
8. Lo Presti, D. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *49*, 863–881. [CrossRef]
9. Shu, X.; Huang, B. Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *67*, 217–224. [CrossRef]
10. Utrera-Barrios, S.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A.; Hernández Santana, M. Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: A review. *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 2882–2902. [CrossRef]
11. Moustafa, A.; ElGawady, M.A. Mechanical properties of high strength concrete with scrap tire rubber. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *93*, 249–256. [CrossRef]
12. Sousa, S.P.B.; Ribeiro, M.C.S.; Cruz, E.M.; Barrera, G.M.; Ferreira, A.J.M. Mechanical behaviour analysis of polyester polymer mortars reinforced with tire rubber fibres. *Ciência Tecnol. dos Mater.* **2017**, *29*, e162–e166. [CrossRef]
13. Ramarad, S.; Khalid, M.; Ratnam, C.T.; Chuah, A.L.; Rashmi, W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, *72*, 100–140. [CrossRef]
14. Noordermeer, B.J.; Dierkes, W.; Blume, A.; Hoek, H.; Van Reuvekamp, L. Lifetime Recycling Loops for Elastomer Products Dependable Seals Start with DeWAL. *Rubber & Plastics News*, 30 April 2018, pp. 14–17.
15. Joseph, A.M.; Madhusoodhanan, K.N.; Alex, R.; George, B. Stable free radical-assisted mechanical devulcanization of carbon black-filled natural rubber vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* **2018**, *91*, 469–491. [CrossRef]
16. Formela, K.; Cysewska, M.; Haponiuk, J.T. Thermomechanical reclaiming of ground tire rubber via extrusion at low temperature: Efficiency and limits. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2016**, *22*, 213–221. [CrossRef]
17. Ghosh, J.; Ghorai, S.; Bhunia, S.; Roy, M.; De, D. The role of devulcanizing agent for mechanochemical devulcanization of styrene butadiene rubber vulcanizate. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58*, 74–85. [CrossRef]
18. Simon, D.A.; Piritvi, D.; Tamás-Bényei, P.; Bárány, T. Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 48351. [CrossRef]
19. Araujo-Morera, J.; Verdugo-Manzanares, R.; González, S.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M.A.; Hernández, M. On the Use of Mechano-Chemically Modified Ground Tire Rubber (GTR) as Recycled and Sustainable Filler in Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Composites. *J. Compos. Sci.* **2021**, *5*, 68. [CrossRef]
20. Buitrago-Suescún, O.; Britto, R. Devulcanization of ground tire rubber: Thermo-oxidation followed by microwave exposure in the presence of devulcanizing agent. *Iran. Polym. J.* **2020**, *29*, 553–567. [CrossRef]
21. Si, H.; Chen, T.; Zhang, Y. Effects of high shear stress on the devulcanization of ground tire rubber in a twin-screw extruder. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 2307–2318. [CrossRef]
22. Sripomsawat, B.; Saiwari, S.; Pichaiyut, S.; Nakason, C. Influence of ground tire rubber devulcanization conditions on properties of thermoplastic vulcanizate blends with copolyester. *Eur. Polym. J.* **2016**, *85*, 279–297. [CrossRef]
23. Thai, Q.B.; Le, D.K.; Do, N.H.N.; Le, P.K.; Phan-Thien, N.; Wee, C.Y.; Duong, H.M. Advanced aerogels from waste tire fibers for oil spill-cleaning applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104016. [CrossRef]
24. Thai, Q.B.; Ee Siang, T.; Khac Le, D.; Shah, W.A.; Phan-Thien, N.; Duong, H.M. Advanced fabrication and multi-properties of rubber aerogels from car tire waste. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *577*, 702–708. [CrossRef]
25. Thai, Q.B.; Chong, R.O.; Nguyen, P.T.T.; Le, D.K.; Le, P.K.; Phan-Thien, N.; Duong, H.M. Recycling of waste tire fibers into advanced aerogels for thermal insulation and sound absorption applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104279. [CrossRef]
26. Sathiskumar, C.; Karthikeyan, S. Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products—A review. *Sustain. Mater. Technol.* **2019**, *22*, e00125. [CrossRef]
27. Hernández Santana, M.; Huete, M.; Lameda, P.; Araujo, J.; Verdejo, R.; López-Manchado, M.A. Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability. *Eur. Polym. J.* **2018**, *106*, 273–283. [CrossRef]
28. Blaiszik, B.J.; Kramer, S.L.B.; Olugebefola, S.C.; Moore, J.S.; Sottos, N.R.; White, S.R. Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 179–211. [CrossRef]
29. van der Zwaag, S. (Ed.) *Self Healing Materials*; Springer Series in Materials Science; Springer Netherlands: Dordrecht, The Netherlands, 2007; Volume 100, ISBN 978-1-4020-6249-0.
30. Wu, D.Y.; Meure, S.; Solomon, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 479–522. [CrossRef]
31. Duenas, T.; Enke, A.; Chai, K.; Castellucci, M.; Sundaresan, V.B.; Wudl, F.; Murphy, E.B.; Mal, A.; Alexander, J.R.; Corder, A.; et al. Smart Self-Healing Material Systems Using Inductive and Resistive Heating. In *Smart Coatings III*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2010; pp. 45–60.
32. Colom, X.; Marin-Genescà, M.; Mujal, R.; Formela, K.; Cañavate, J. Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time. *J. Compos. Mater.* **2018**, *52*, 3099–3108. [CrossRef]

33. Colom, X.; Faliq, A.; Formela, K.; Cañavate, J. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. *Polym. Test.* **2016**, *52*, 200–208. [\[CrossRef\]](#)
34. Das, A.; De, D.; Ghorai, S.; Mondal, D.; Hait, S.; Ghosh, A.K.; Wiessner, S.; Das, A.; De, D. Devulcanization of Waste Rubber and Generation of Active Sites for Silica Reinforcement. *ACS Omega* **2019**, *4*, 17623–17633. [\[CrossRef\]](#)
35. Ghorai, S.; Bhunia, S.; Roy, M.; De, D. Mechanochemical devulcanization of natural rubber vulcanizate by dual function disulfide chemicals. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *129*, 34–46. [\[CrossRef\]](#)
36. Flory, P.J.; Rehner, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 512–520. [\[CrossRef\]](#)
37. Horikx, M.M. Chain Scissions in a Polymer Network. *Rubber Chem. Technol.* **1956**, *29*, 1166–1173. [\[CrossRef\]](#)
38. Verbruggen, M.A.L.; van der Does, L.; Dierkes, W.K.; Noordermeer, J.W.M. Experimental validation of the Charlesby and Horikx models applied to de-vulcanization of sulfur and peroxide vulcanizates of NR and EPDM. *Rubber Chem. Technol.* **2016**, *89*, 671–688. [\[CrossRef\]](#)
39. Seghar, S.; Asaro, L.; Ait Hocine, N. Experimental Validation of the Horikx Theory to be Used in the Rubber Devulcanization Analysis. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27*, 2318–2323. [\[CrossRef\]](#)
40. Edwards, D.W.; Danon, B.; van der Gryp, P.; Gørgens, J.F. Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and mechanochemical devulcanization processes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 1–10. [\[CrossRef\]](#)
41. Aoudia, K.; Azem, S.; Ait Hocine, N.; Gratton, M.; Pettarin, V.; Seghar, S. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Manag.* **2017**, *60*, 471–481. [\[CrossRef\]](#)
42. Hernández, M.; Grande, A.M.; Dierkes, W.; Bijleveld, J.; van der Zwaag, S.; Garcia, S.J. Turning Vulcanized Natural Rubber into a Self-Healing Polymer: Effect of the Disulfide/Polysulfide Ratio. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 5776–5784. [\[CrossRef\]](#)
43. Zefeng, W.; Yong, K.; Zhao, W.; Yi, C. Recycling waste tire rubber by water jet pulverization: Powder characteristics and reinforcing performance in natural rubber composites. *J. Polym. Eng.* **2018**, *38*, 51–62. [\[CrossRef\]](#)
44. Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Bieloshapka, I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2014**, *195*, 145–154. [\[CrossRef\]](#)
45. Drewniak, S.; Muzyka, R.; Stolarczyk, A.; Pustelny, T.; Kotyczka-Morańska, M.; Setkiewicz, M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors* **2016**, *16*, 103. [\[CrossRef\]](#)
46. Diao, B.; Isayev, A.I.; Levin, V.Y. Basic Study of Continuous Ultrasonic Devulcanization of Unfilled Silicone Rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1999**, *72*, 152–164. [\[CrossRef\]](#)
47. Saiwari, S.; Dierkes, W.K.; Noordermeer, J.W.M. Devulcanization of whole passenger car tire material. *KGK Kautsch. Gummi Kunstst.* **2013**, *66*, 20–25.
48. Bilgili, E.; Arasloopour, H.; Bernstein, B. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process. Part II. Powder characterization. *Powder Technol.* **2001**, *115*, 277–289. [\[CrossRef\]](#)
49. Formela, K.; Hejna, A.; Zedler, L.; Colom, X.; Canavate, J. Microwave treatment in waste rubber recycling—recent advances and limitations. *Express Polym. Lett.* **2019**, *13*, 565–588. [\[CrossRef\]](#)
50. Material, A.S. Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis. *Astm D297* **2011**, *9.01*, 1–37. [\[CrossRef\]](#)
51. Hernández, M.; den Brabander, M.; Garcia, S.; van der Zwaag, S.; Hernández Santana, M.; den Brabander, M.; Garcia, S.; van der Zwaag, S.; Hernández, M.; den Brabander, M.; et al. Routes to Make Natural Rubber Heal: A Review. *Polym. Rev.* **2018**, *58*, 585–609. [\[CrossRef\]](#)
52. Zhang, Y.; Zhang, Z.; Wemyss, A.M.; Wan, C.; Liu, Y.; Song, P.; Wang, S. Effective Thermal-Oxidative Reclamation of Waste Tire Rubbers for Producing High-Performance Rubber Composites. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 9079–9087. [\[CrossRef\]](#)
53. Song, P.; Wan, C.; Xie, Y.; Formela, K.; Wang, S. Vegetable derived-oil facilitating carbon black migration from waste tire rubbers and its reinforcement effect. *Waste Manag.* **2018**, *78*, 238–248. [\[CrossRef\]](#)
54. Mangaraj, D. Rubber Recycling by Blending with Plastics. In *Rubber Recycling*; De, S.K., Isayev, A., Khait, K., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2005; ISBN 9780203499337.
55. Bode, S.; Enke, M.; Hernandez, M.; Bose, R.K.; Grande, A.M.; van der Zwaag, S.; Schubert, U.S.; Garcia, S.J.; Hager, M.D. Characterization of Self-Healing Polymers: From Macroscopic Healing Tests to the Molecular Mechanism. *Adv. Polym. Sci.* **2015**, *273*, 113–142. [\[CrossRef\]](#)

Graphical Abstract

Design of self-healing styrene-butadiene rubber compounds with ground tire rubber-based reinforcing additives by means of DoE methodology

Karina C. Nuñez Carrero^{1,2}, Luis E. Alonso Pastor¹, Marianella Hernández Santana³, José María Pastor^{1,2}

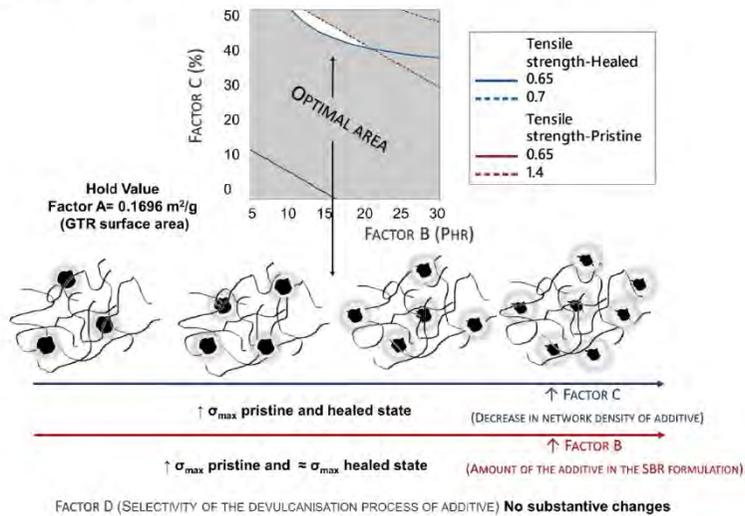
¹Department of Condensed Matter Physics, University of Valladolid, Paseo de Belén, 7, 47011 Valladolid, Spain

²Foundation for Research and Development in Transport and Energy (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, Plaza Vicente Aleixandre Campos 2, 47051 Valladolid, Spain

³Institute of Polymer Science and Technology (ICTP), CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

Corresponding author: karinacarla.nunez@uva.es, marherna@ictp.csic.es

Graphical abstract



Highlights

Design of self-healing styrene-butadiene rubber compounds with ground tire rubber-based reinforcing additives by means of DoE methodology

Karina C. Nuñez Carrero^{1,2,*}, Luis E. Alonso Pastor¹, Marianella Hernández Santana^{3,†}, José María Pastor^{1,2}

¹Department of Condensed Matter Physics, University of Valladolid, Paseo de Belén, 7, 47011 Valladolid, Spain

²Foundation for Research and Development in Transport and Energy (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, Plaza Vicente Aleixandre Campos 2, 47051 Valladolid, Spain

³Institute of Polymer Science and Technology (ICTP), CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

Corresponding author: karinacarla.nunez@uva.es, marherna@ictp.csic.es

Highlights

- Two full factorial designs to establish the relationship of devulcanised tire residue microstructure to the mechanical performance of self-healing styrene-butadiene rubber compounds
- The tensile strength can be modelled by the factorial full design with high predictive capability.
- The decrease in network density of devulcanised tire residue were statistically more important factor.
- Selective network breakage of devulcanised tire residue was negligible.

Design of self-healing styrene-butadiene rubber compounds with ground tire rubber-based reinforcing additives by means of DoE methodology

Karina C. Nuñez Carrero^{1,2*}, Luis E. Alonso Pastor¹, Marianella Hernández Santana^{3,*}, José María Pastor^{1,2}

¹Department of Condensed Matter Physics, University of Valladolid, Paseo de Belén, 7, 47011 Valladolid, Spain

²Foundation for Research and Development in Transport and Energy (CIDAUT), Parque Tecnológico de Boecillo, Plaza Vicente Aleixandre Campos 2, 47051 Valladolid, Spain

³Institute of Polymer Science and Technology (ICTP), CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

Corresponding author: karinacarla.nunez@uva.es, marherma@ictp.csic.es

Abstract:

In the effort to find a balance between the mechanical properties of self-healing styrene-butadiene rubber (SBR) compounds, before and after a macroscopic damage, a study based on the use of devulcanised tire residue (dGTR) as reinforcement has been carried out. Two full factorial designs and their analysis of variance (ANOVA) were used to overcome the challenge of relating the multiple microstructural variables of dGTR to the mechanical properties of the compounds in pristine and healed states. The design of experiments (DoE) predict that the use of dGTR-based reinforcements, with a decrease in network density higher than 50%, enables the incorporation of more than 40 phr of reinforcing filler, increasing the tensile strength in the pristine state (more than 4 times) and mitigating its negative effect on the healing process. Experimental tests have validated these theoretical predictions. This research demonstrates that it is not necessary to control the selectivity of the devulcanisation process. Therefore, it has been demonstrated that only by increasing the dGTR surface network density breakage it is possible to incorporate significant amounts of the residue from simple recycling processes in order to improve the performance of high value-added rubber formulations, such as self-healing materials.

Keywords: Mechanical properties, Self-healing, Styrene-butadiene rubber (SBR), Factorial design, Ground tire rubber.

1. Introduction

The concept of self-healing in polymers first appeared with the studies of White et al. [1] in 2001. Their work reported a structural polymeric material with the ability to autonomously repair cracks. The material incorporated a microencapsulated healing agent that was released upon crack intrusion. The polymerisation of the healing agent was then triggered by contact with an embedded catalyst, which bonded the crack faces together. Since then, research focused on self-healing materials [2,3] and, especially, self-healing rubbers with the pioneering work of Cordier et al. [4], has rapidly expanded

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

with new concepts and strategies being developed in academic and industrial laboratories around the world.

One of the main concerns that has emerged during all these years of research is related to improving the mechanical, thermal, and electrical behaviour of these self-healing materials, both in their pristine and healed state, as well as achieving high restoration efficiencies. In this sense, many authors have used fillers of different natures. One example is graphene [5–7]. Some authors reported excellent restoration of thermal and electrical conductivity with nanofiller content; however, graphene-polymer interactions at the healed interface limit the achievement of high tensile strength restoration. Other authors have used nanoclays such as attapulgite (AT) in self-healing polyurethanes [8]. Their results indicated the importance of controlling the amount of AT in order to maintain a positive balance between healing and mechanical properties. Kuang et al. [9] have also reported the use of carbon nanotubes (MWCNTs) in self-healing rubber matrices. To improve the antagonistic effect of the filler on the mechanical properties and healing efficiency, these researchers modified MWCNTs with furfuryl-terminated groups (MWCNT-FA). By this means, the filler was able to play a dual role; as an effective reinforcing agent on one hand, and as a healing precursor on the other hand. This was due to the better dispersion and compatibilisation of the filler into the matrix.

The use of ground tire rubber (GTR) can also be considered as an alternative filler to reinforce self-healing rubbers. It is a strategy that responds to two challenges: i) the technical one that looks for a balance between mechanical performance and healing efficiency; and ii) the environmental one, giving a second life to secondary materials in high value-added applications. Hernandez et al. [10] were pioneers on the development of self-healing styrene-butadiene rubber (SBR) compounds with GTR. They reported good mechanical performance without affecting the healing efficiency by using silane-based coupling agents. In a recent publication [11], it was informed of devulcanised GTR (dGTR) as a possible reinforcing agent in self-healing SBR formulations. In this study, it was demonstrated that regardless of the applied devulcanisation process (thermodynamical, chemical, microwave), the presence of free chains on the surface of dGTR can be an effective substitution of any compatibiliser or surface treatment of the GTR for enhancing the filler-matrix adhesion. However, even though there is a great deal of current interest in devulcanisation processes [12,13] it is not clear which microstructural characteristics of dGTR are the most effective and how this condition can be optimised, depending on the application.

It is challenging to separate the microstructural characteristics of dGTR, such as decreasing network density and selectivity of surface chain breakage. It is necessary to study them individually in order to establish which parameter has a greater influence on the mechanical properties of the self-healing compounds, both in their pristine and healed state. Thus, this research proposes a study based on the Design of Experiments (DoE) methodology to establish the correct relationship between them, understanding the complexity of both the dGTR microstructural variables and the analysed responses (mechanical properties and healing efficiencies).

The DoE approach is traditionally used in materials engineering as it provides a way to reveal which factors influence the response of an experiment. This approach attempts to present predictive knowledge about complex, multivariable problems with few attempts [14]. DoE is a statistical technique that enables us to determine and understand how

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

certain factors influence the variables of interest, reaching valid and objective conclusions. It consists of running a series of tests in which deliberate changes are induced in the input variables to a process, in such a way that it is possible to identify the causes of the changes in the chosen output response [15]. DoE is highly effective in processes where their performance is affected by a number of factors.

Other authors have proposed factorial experimental designs to study tire residue in different fields: for example, to optimise its devulcanisation process, using supercritical CO₂ [16,17], to study polyolefin/GTR formulations [18] for foaming processes or predicting mechanical behaviour of elastomeric formulations [19]. In all these cases, the experimental process parameters were studied as inputs, without the microstructural factors of the GTR being part of the analysis. In this research, a full factorial design is proposed for the first time to generate sufficient knowledge on the relationship between dGTR microstructure (input) and the mechanical properties of self-healing SBR compounds (in both pristine and healed state). The main goal is to find the ideal microstructure as to improve the mechanical response of self-healing SBR compounds. The results obtained will enable dGTR to be modified accurately in order to be considered as a high value-added recycled additive.

2. Experimental

2.1. DoE Methodology

Experiments were conducted based on the full factorial design approach. It consists of all possible combinations of several levels of factors, obtaining information about the main effects [15,20]. Experiments were designed using a 2⁴ full factorial design, i.e., 4 factors with 2 levels each. The statistical software Minitab® was used to generate DoEs, and ANOVA was employed for examining the experimental data.

The intrinsic microstructural characteristics of the GTR (surface area of the particles, decrease in network density, and selectivity of the rubber network breakage), as well as the amount used in the formulations, were considered as independent variables at two levels; and the mechanical properties as the dependent variable or response parameter. As the formulations had self-healing properties, the responses were evaluated in both the pristine and healed states.

The factors and their selected levels for the preliminary DoE are presented in Figure 1(a): surface area, amount in parts per hundred rubber (phr), decrease in network density (%) and selectivity quantifying full devulcanisation (%). The resulting combination of experiments is presented in Supporting Information S1. Due to the microstructural complexity of the studied additive, it was not possible to carry out all the experiments proposed by the 2⁴ factorial design. Two factors intrinsic to the microstructure of the GTR were studied in separate DoEs (the decrease in network density in DoE 1 and the selectivity of the elastomeric network breakage in DoE 2, resulting in a 2³ and 2² full factorial, respectively (see Figures 1(b) and 1(c)).

Data for the outcome of each mechanical property were generated in triplicate at each level; therefore, the full factorial design consisted of 24 and 16 runs for DoE 1 and DoE 2, respectively. All the experiments were carried out randomly, avoiding bias in measurements.

Statistical analysis included ANOVA for determining the significance of each independent variable, its interactions, main effect and interaction plots. The general regression linear model used for the experimental design was:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_{12}x_1x_2 + \dots + \varepsilon \quad (1)$$

where y is the response; x_1 and x_2 are the variables; β_0 is the constant term; β_1 and β_2 are the coefficients of the polynomial for linear effects; β_{12} is the coefficient of the polynomial for the interaction effect and ε represents the error term.

2.2. Materials and methods

2.2.1. Ground tire rubber (GTR)

Rubber granules from end-of-life truck tires were used. Two grinding technologies were further employed, cryogenic and water jetting grinding. Cryogenic GTR (Cryo) was supplied by Lehigh Technologies and GTR from water jet technology (WJ) by Rubber Jet. Both GTR were selected having the same particle size range. Details on the particle size and composition of the as-received granules and the resulting ground material (powder) are reported in Supporting Information S2.

2.2.2. dGTR-based additives

Thermo-mechanical devulcanisation was selected for obtaining the additives required in the DoEs. The devulcanisation was carried out in an internal mixer (Haake, model Rheomix 3000p) with a fill volume of 70%, using Banbury type rotors at room temperature and at a rotor speed of 30 rpm for 10 min. To obtain different microstructures, setpoint devulcanisation temperatures were varied from 60 °C to 240 °C, with 30 °C intervals. The average temperatures of the samples, recorded by the equipment, were reported. The devulcanisation process slightly modifies the particle size, which implies a change in surface area (Factor A). However, these variations were not considered in the design and only surface differences associated with the grinding process, Cryo or WJ, were considered (see Supporting Information S2).

Factors	Levels	Domains
A Surface area of additive	-1	Cryo. BET:0.0209 m ² /g
	+1	WJ. BET:0.1696 m ² /g
B Amount of the additive in the SBR formulation	-1	5 phr
	+1	30 phr
		0 %
C Decrease in network density of additive	-1	0 %
	+1	50 %
D Selectivity of the devulcanisation process of additive	-1	0 % (Main chain scission)
	+1	100 % (Crosslinks breakage)

(a)

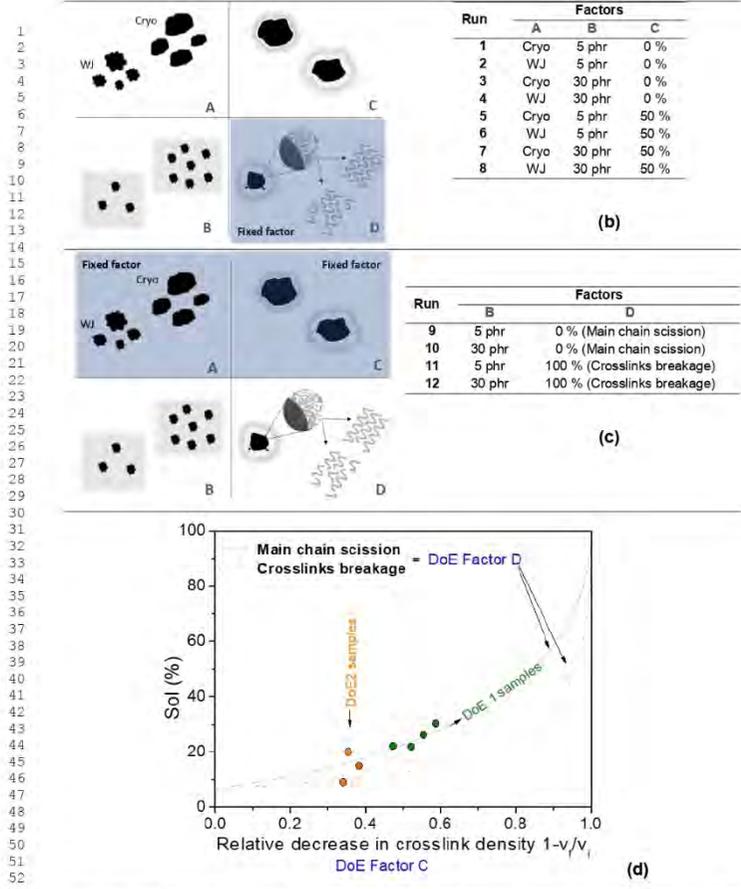


Figure 1. (a) DoE's initial approach, (b) DoE 1, (c) DoE 2 and (d) Graphical representation of the additive samples used in DoE 1 and DoE 2 using Horikx's plots.

The additives obtained from the GTR devulcanisation processes and their characterisation are presented in the Supporting Information S3.

2.2.3. Self-healing SBR compounds

SBR (E-SBR Europrene 1502), and commercial grade vulcanizing additives supplied by Sigma Aldrich, were used as-received. The baseline formulation used was SBR (100 phr), zinc oxide ZnO (5 phr), stearic acid SA (1 phr), N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulphenamide CBS (1 phr), sulphur S (1 phr) and the additive based on GTR was added according to the specifications of the DoEs. Mixing was performed in an open two-roll mill (Comerio Ercole, model MGN-300S) at room temperature using a rotor speed ratio of 1:1.5. First, rubber was passed through the rolls until a band was formed. The activating complex (ZnO and SA) and GTR-based additive were then progressively added to the rubber and, finally, ending with the curatives (CBS and S). The crosslinking process was followed using a Rubber Process Analyzer (Alpha Technologies, model RPA2000) at curing temperature $T_c=160$ °C, frequency 0.833 Hz and 2.79 % strain for 60 min. The composites were then vulcanized in an electrically heated hydraulic press (Gumix) at 160 °C and 200 MPa according to their t_{90} as derived from the corresponding curing curves. Samples were cut out from press-cured sheets to perform all the characterization and testing.

2.2.4 Validation and optimisation of DoEs

To validate the ANOVA interpretation and to assess the influence of parameters such as heterogeneity and contamination of the GTRs (recycled material), three additives from virgin rubber with different crosslink densities were prepared. For this purpose, the sulphur content was varied, keeping the system semi-efficient (accelerant/sulphur ratio = 1). Table 1 shows the formulations prepared and the characteristics of the network obtained. The resulting material was subjected to a WJ grinding process (BET: 0.1870 m²/g). Self-healing SBR compounds with 20 phr of these additives (S_{0.7}, S₁ and S₂) were obtained and characterised.

Table 1. SBR compounds with different crosslink densities used as additives to validate the DoE.

Validation test		Samples of virgin additive		
		S _{0.7}	S ₁	S ₂
Ingredients (phr)	SBR	100	100	100
	ZnO	5	5	5
	SA	1	1	1
	CBS	0.7	1	2
	S	0.7	1	2
	Network properties	Crosslink density (x 10 ⁻⁵ mol/g)	0.85	2.76
	Decrease in network density Factor C	87%	57%	0%

The conditions used for the optimisation experiments are listed in Table 2. These experiments were set up by selecting combinations of independent variables outside the experimental domain. The predictive power of the models was tested in the optimal zone: Factor A: WJ, Factor B > 30%, Factor C > 50%. Thus, the experiments were conducted without taking Factor D into account.

Table 2. SBR compounds used for optimisation tests.

Ingredient (phr)	Optimisation tests			
	100	100	100	100
SBR	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
SA	1	1	1	1
CBS	1	1	1	1
S	1	1	1	1
dWJ_200°C Factor B	10	20	30	40
dWJ_200°C Factor C	63%	63%	63%	63%

2.3. Characterization

2.3.1 Additive characterization

Sol fraction (Sol %): About 5 g of GTR or dGTR were weighed (W_{sample}) and subjected to Soxhlet extraction in acetone for 24 h and then in toluene for 72 h. The sol fraction was defined as the sum of the soluble fractions in acetone and toluene (see Supporting Information S3).

Crosslink density: The crosslink density was determined through equilibrium swelling experiments [21]. About 0.2 g of the acetone extracted sample were placed in toluene at room temperature and in darkness -to avoid molecular changes- for 72 h. The toluene was refreshed every 24 h in order to ensure equilibrium swelling. The swollen samples were taken out from the solvent, carefully removing any solvent excess and then weighed again. After that, samples were dried at 45 °C until constant weight (~48 h). Crosslink density was calculated using the Flory–Rehner equation [22] considering tetra-functional crosslinks (see Supporting Information S3).

Horikx plots: Horikx derived a theoretical relationship between the soluble fraction generated after degradation of a polymer network and the relative decrease in crosslink density, as a result of either main-chain scission or crosslink breakage [23]. A quantitative value of the network rupture and the selectivity of the devulcanisation process can be estimated from the Horikx diagrams, calculating a percentage of devulcanisation according to the methodology proposed by Edwards et al. [24,25] (see Supporting Information S3).

Optical microscopy: The distribution and dispersion of the fillers in the SBR compounds were analysed with an optical microscope (Olympus, model BX60 M).

BET surface area: BET surface area of GTR powder was determined by nitrogen volume adsorption at -196 °C using a surface area and porosity analyser (Micromeritics, model ASAP2020). GTR was previously vacuum dried at 80 °C.

2.3.2. Self-healing rubber compounds characterization

Tensile testing: Dog-bone shape specimens were used for uniaxial tensile testing. Tests were done on a universal mechanical testing machine (Instron, model 2530-416) equipped with a 1 kN load cell. Samples were stretched until failure at a constant crosshead speed of 200 mm/min at room temperature. Stress at break (ultimate stress) and strain at break (ultimate strain) were determined in order to mechanically characterize the SBR compounds.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Healing protocol: Dog-bone specimens were manually cut in the center with the aid of a razor blade, creating a proper joining area. In order to heal the specimens, the two separated parts were carefully repositioned together and fastened with clamps. Then, they were placed in an oven at 130 °C for 1 h. The thermally treated specimens were subjected to a tensile test applying the previous testing conditions. Healing efficiency (η) was calculated by eq. (2):

$$\eta(\%) = \frac{P_{Healed}}{P_{Pristine}} \cdot 100 \quad (2)$$

where P is the mechanical property (Young's modulus, elongation at break or maximum tensile stress) of the healed and pristine specimens determined under the same test conditions.

3. Results and discussion

3.1 DoEs methodology and ANOVA interpretation

Factorial design

The applied factorial design considers that the microstructural characteristics of GTR are complex (the composition depends on the source and the recycling processes to which it was exposed, the particle size, the surface area, the state of the cross-linked network, etc.). This study has focused on three determining factors: the surface area of the particles (Factor A), the decrease in network density (Factor C) and the selectivity of the elastomeric network breakage (Factor D), trying to keep the rest of the microstructural and compositional characteristics of the GTR fixed. In addition, a macrostructural factor of the final formulation was considered: the amount of additive used (Factor B).

Some approximations were made to overcome the limitations encountered when feeding the DoEs. Firstly, it was not possible to obtain all the combinations that would result from the study of the four factors (see Figure 1a). Some of the combinations were inconsistent due to the specific nature of the reinforcement studied (i.e., 0% decrease in network density and 100% crosslink breakage, see supplementary information S1). In order to adequately address the experimental aspect, it was decided to use the strategy of designing two independent DoEs (see Figure 1(b) and 1(c)), which could also provide a separate view of microstructural factors C and D. Secondly, after obtaining the different dGTR samples, the two factors (C and D) were determined by the Horikx's plots (see Supporting Information S3). However, this relationship is designed for unfilled elastomeric samples. This means that the values presented are indicative, as GTRs have significant amount of fillers (mainly carbon black). It was also difficult to select dGTR particles with the exact combination of C and D required by the proposed design. Some approximations were assumed and are presented in Table 3.

It is important to point out that the chosen control mechanical properties (responses variables) are consistent with those studied in the literature for self-healing elastomers, with two levels of response: one for the pristine state and the other for the healed state. Therefore, the aim is not only to associate the DoE's factors with the maximization of the mechanical properties at both states, but also to reach maximum healing efficiencies, which, as reported in the literature, are usually antagonistic [26]. The complexity of the factors and the responses of these DoEs describe an intricate challenge that is summarized in this methodology. The results obtained should be interpreted as a

1 qualitative guide for the design of self-healing compounds. The total number of
 2 experimental runs for the full factorial design, the mechanical properties of both pristine
 3 and healed state, standard deviation (St Dev) and healing efficiency of all the test results
 4 are shown in Table 3.

5 **General full factorial results**

6 The Pareto charts of the standardized effects (see Figure 2) have a red line to point out
 7 which effects are statistically significant, i.e., bars crossing the reference line are
 8 statistically significant. The reference line for statistical importance depends on the level
 9 of significance, indicated by the “ α ” value [27]. A 95% confidence level ($\alpha = 0.05$) was
 10 used in this study. Additionally, the results of the Pareto charts show the absolute values
 11 of the standardised effects from the highest to the lowest effect.
 12
 13
 14

15 As can be seen in Figure 2, for properties such as Modulus at 50% strain and elongation
 16 at break, none of the control factors studied were significant, neither in the pristine nor in
 17 the healed state, neither in DoE 1 nor in DoE 2. In the case of the Modulus, the fed
 18 response corresponds to values at very low strains (50%); it was not possible to measure
 19 this property at higher strains in all specimens (pristine and healed), due to their
 20 premature failure. The values reported are practically invariant at these strain levels, so
 21 that statistically no factor studied can introduce significant changes. Another possible
 22 explanation, at a statistical level, is associated with the fact that all the factors are
 23 possibly significant in equal degree and it is not likely to rank them in order of importance.
 24 This possibility may explain the complex behaviour of the elongation at break. Multiple
 25 trends have been reported about the effect of GTR on the elongation at break of rubber
 26 compounds: it can stop or deflect the crack path, resulting in a stabilised or higher
 27 deformation [28]; it can even act as a plasticiser as a result of the additives (i.e., oils) [29]
 28 that the GTR may retain. On the contrary, GTR particles can also act as stress
 29 concentrators, limiting the deformation capacity of the rubber [30]. Unfortunately, these
 30 DoEs are not able to associate these two opposite effects to the microstructure of the
 31 dGTR used. However, DoEs have been able to predict the influence of the
 32 microstructural factors on the tensile strength (see Figure 3). Interestingly, this is the
 33 most analysed and reported property in self-healing rubber compounds [10,11,31].
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41

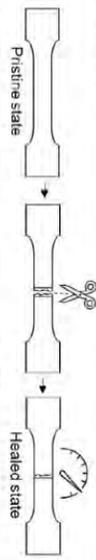
42 **Statistical analyses and model adequacy for tensile strength**

43 The ANOVA (see table 4) summarises the statistical analyses of the DoEs responses
 44 corresponding to tensile strength. The associated probability values (p-values) for the
 45 factors and levels of each DoE can be observed. Only the p-values that are less than
 46 0.05 are shown; this means that, in the selected cases, it is possible to reject the null
 47 hypothesis, i.e., that there is a statistically meaningful difference between the tests
 48 conducted, the variables and the combinations between them. The probability is near
 49 zero, indicating that the test results are not affected if there is any change in the variables.
 50 Factors and interactions without any statistical meaning were grouped as part of the error
 51 [15].
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65

Table 3. Experimental runs and their responses (Mechanical properties).

RUN	FACTOR				Responses:										η (%) ^b		
	A	B (μm)	C (%) ^a	D (%) ^a	M _{max} (MPa)	M _{0.05} (MPa)	E _{0.05} (%)	σ _{max} (MPa)	M _{0.05} (MPa)	M _{0.05} (MPa)	E _{0.05} (%)	σ _{max} (MPa)	M _{0.05} (MPa)	M _{0.05} (MPa)	E _{0.05} (%)	σ _{max} (MPa)	
1	Cpno	5	0	0	0.46 ± 0.02	0.59 ± 0.02	521.0 ± 10.0	1.15 ± 0.06	0.45 ± 0.02	0.56 ± 0.03	590.5 ± 4.0	0.86 ± 0.04	100	89	11	48	
2	WU	5	0	0	0.47 ± 0.01	0.59 ± 0.01	403.3 ± 9.0	1.34 ± 0.01	0.62 ± 0.01	0.59 ± 0.01	82.4 ± 3.8	0.63 ± 0.00	110	100	20	47	
3	Cpno	30	0	0	0.40 ± 0.01	0.41 ± 0.01	240.8 ± 15.9	0.45 ± 0.03	0.42 ± 0.01	-	78.3 ± 1.3	0.40 ± 0.04	105	-	32	89	
4	WU	30	0	0	0.48 ± 0.02	0.58 ± 0.04	457.3 ± 26.8	1.36 ± 0.06	0.50 ± 0.01	-	58.7 ± 3.4	0.51 ± 0.01	104	-	13	37	
5	Cpno	5	50 (-59)	0 (-15)	0.46 ± 0.01	0.57 ± 0.02	403.5 ± 21.2	1.21 ± 0.04	0.49 ± 0.01	-	91.1 ± 4.5	0.62 ± 0.01	108	-	23	51	
6	WU	5	50 (-41)	0 (-0)	0.44 ± 0.02	0.57 ± 0.02	428.5 ± 15.4	1.30 ± 0.05	0.50 ± 0.02	0.64 ± 0.02	98.4 ± 3.6	0.65 ± 0.02	113	112	23	50	
7	Cpno	30	50 (-59)	0 (-15)	0.40 ± 0.02	0.54 ± 0.02	744.2 ± 40.9	2.12 ± 0.15	0.49 ± 0.01	0.81 ± 0.04	120.3 ± 9.9	0.86 ± 0.02	108	113	17	31	
8	WU	30	50 (-41)	0 (-0)	0.42 ± 0.01	0.46 ± 0.01	631.1 ± 47.8	1.39 ± 0.09	0.47 ± 0.01	0.57 ± 0.01	187.8 ± 14.4	0.77 ± 0.04	111	119	30	56	
9	WU	5	35 (-41)	0 (-0)	0.44 ± 0.02	0.57 ± 0.02	428.6 ± 15.4	1.30 ± 0.03	0.50 ± 0.02	0.64 ± 0.02	98.4 ± 3.6	0.65 ± 0.02	113	112	23	50	
10	WU	30	35 (-41)	0 (-0)	0.42 ± 0.01	0.46 ± 0.01	631.1 ± 47.8	1.36 ± 0.09	0.47 ± 0.01	0.57 ± 0.01	187.6 ± 14.4	0.77 ± 0.04	111	119	30	56	
11	WU	5	35 (-31)	100 (-100)	0.46 ± 0.01	0.58 ± 0.01	406.9 ± 12.2	1.30 ± 0.05	0.54 ± 0.03	-	75.2 ± 3.9	0.63 ± 0.01	117	-	18	48	
12	WU	30	35 (-31)	100 (-100)	0.48 ± 0.01	0.56 ± 0.01	477.4 ± 19.8	1.37 ± 0.05	0.50 ± 0.04	-	65.4 ± 5.3	0.56 ± 0.02	102	-	14	41	

^a The actual estimated values from Horikx plots are reported in parentheses
^b Standard deviation (St Dev) < 0.1



It was only possible to obtain the ANOVA of the dependent variable (tensile strength) in the pristine and healed state for DoE 1, and for the pristine state in DoE 2 (See Table 4). It should be noted that in all cases, Factor B and its interactions are significant; in DoE 1 Factor C showed the lowest p-values and in DoE 2 no significance could be found for Factor A and D. After eliminating the non-significant coefficients, the regression model was obtained fitted in terms of the real variables with their levels for each response [32]. The values of the coefficients and their relevance were also included in the outputs of these mathematical models. In all linear models, the maximum coefficient had the highest effect on the response, in this case the maximum coefficient was found in factor C (decrease in additive network density).

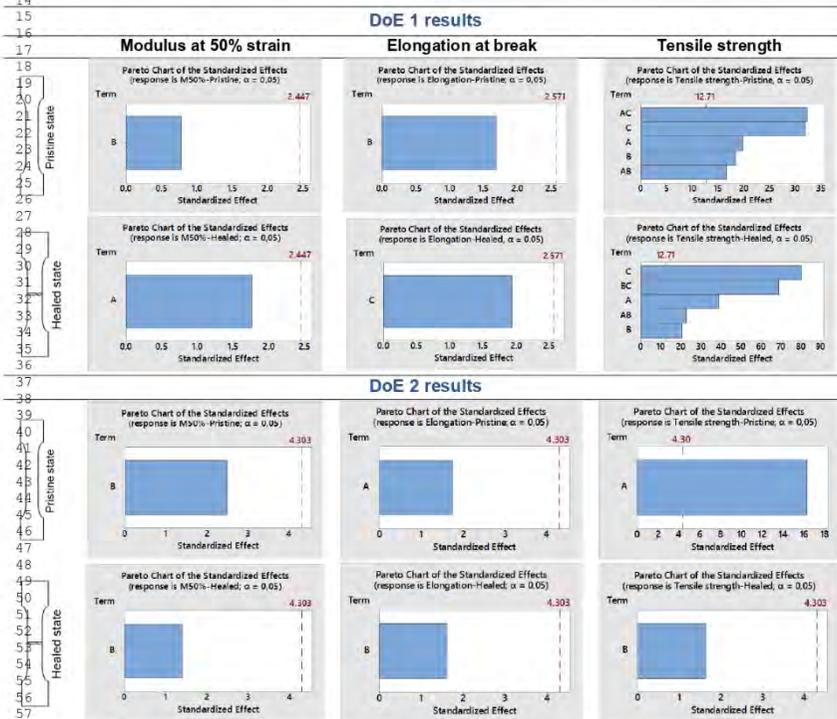


Figure 2. Pareto charts of standardized effects for measured mechanical properties (responses) in DoE 1 and DoE 2. (Legend: A=Surface area of additive, B=Amount of the additive, C=Decrease in network density and D>Selectivity of the devulcanisation).

Table 4 also compiles the R^2 values, showing that all of them are above 99%; hence, one can confirm that the model fitting to the experimental data was satisfactory [33]. The small differences between the R^2 and the $R^2(\text{adj.})$ values imply that the regression model is statistically significant and reliable in predicting the tensile strength within the range of studied factors [34]. Equations 3, 4 and 5 show the final results of the best metamodel obtained from the test specimens (see Table 3). These equations translate the response generation capacity of a mathematical model according to the adopted factorial design.

In addition, the adequacy of the model was inspected by residual analysis by means of normal probability plots of the residuals at 95% confidence level for the tensile strength under the conditions studied, as shown in supporting information S4, for each studied response. The analysis of the residuals will determine the accuracy of the model fit by investigating the hypothesis of normality and equality of variance [15]. All the plots have a similar behaviour and reveal that the residuals are quite close to the straight line, i.e., the data are normally distributed, which is a hypothesis in ANOVA analysis [15]. Therefore, the confidence of the ANOVA results and all the information from the experimental data is hereby confirmed.

Table 4. ANOVA for the interaction model of the responses and the general regression linear models with statistical significance for each response.

Term	DoE 1 results				DoE 2 results	
	Pristine state		Healed state		Pristine state	
	Tensile strength		Tensile strength		Tensile strength	
	Coef	p-value	Coef	p-value	Coef	p-value
Constant	1.0875	0.008	0.060311	0.001	1.3400	0.000
A	0.2575	0.032	0.003438	0.016	-	-
B	0.2400	0.034	-0.018287	0.031	0.0396	0.004
C	0.4150	0.020	0.071213	0.008	-	-
A*B	-0.2150	0.038	0.020088	0.028	-	-
A*C	-0.4200	0.020	-	-	-	-
B*C	-	-	0.061012	0.009	-	-
R^2	99.94%		100%		99.25%	
$R^2(\text{adj.})$	99.62%		99.97%		98.88%	
Linear models	$\sigma_{max} = 1.0875 + 0.275A + 0.2400B + 0.4150C - 0.2150A \cdot B - 0.4200A \cdot C$		$\sigma_{max} = 0.0603113 + 0.034388A - 0.018287B + 0.071213C - 0.020088A \cdot B - 0.061012B \cdot C$		$\sigma_{max} = 1.3400 + 0.0396B$	
	(3)		(4)		(5)	

Main effect and interaction plot for tensile strength in the pristine and healed state

The main effect and interaction plots represent the results of the regression analysis. They show the magnitude and direction of the effects, the mean value of the properties when all experiments in the design are considered (horizontal dotted line in the Figure 3 (a)), and the mean values of the corresponding variables [27].

In the case of DoE 1, in the pristine state, the use of GTR particles with higher surface area (Factor A) increased the tensile strength. An eight-fold increase of the surface area of the reinforcement additive (from Cryo to WJ) brings about an increase of ~40% of the tensile strength (above the average value of the total studied data: 1.1 MPa). Although the same trend is observed in the healed state, only an increase of ~10% is found when Factor A increases 8 times. It is sufficiently reported in the literature that fillers with low

1 surface area and high dispersion have greater interaction with the matrix and therefore,
 2 their stiffening effect is enhanced [30,35]. This fact corroborates the importance of Factor
 3 A in the use of dGTR. Factor B (amount of additive added in the formulation) shows an
 4 antagonistic effect between both states. While in the pristine state, a 6-fold increase in
 5 the amount of filler increases the tensile strength by 40%, in the healed state the same
 6 increment in factor B, decreases the tensile strength by 10%. The antagonism is not
 7 proportional and the positive effect in the pristine state is more important (see the
 8 associated coefficients in equations 3 and 4 in Table 4). In addition to the stiffening effect
 9 of GTR in its basal mechanical properties, it has also been demonstrated that the curing
 10 behaviour is affected by the presence of GTR, through the migration of sulphur or
 11 accelerators between the vulcanised GTR and the matrix [36].
 12
 13

14 Factor C seems to be the most decisive one (higher slope in Figure 3 (a)), in the pristine
 15 and in the healed state. The change from GTR to dGTR with approximately 50% lower
 16 network density causes the tensile strength to increase by almost 50% in the pristine
 17 state and by approximately 15% in the healed state. Various authors have reported that
 18 the use of dGTR instead of GTR in rubber matrices increases the mechanical properties,
 19 due to the compatibility generated by the devulcanised surface free chains [28,29].
 20
 21
 22
 23

24 The overall interpretation of the main effects plots in DoE 1 enables to conclude that the
 25 highest tensile strengths are achieved when maximising Factors A, B and C; this means
 26 that the best SBR formulation is the one reinforced with 30 phr of WJ type particles and
 27 with 50% of its network broken (as confirmed by the values reported for run 8 in Table
 28 3). However, since the standardised Pareto diagrams show interactions with a significant
 29 effect between these factors (see Figure 2), the main effect plots must be completed with
 30 the interpretation of the interaction plots.
 31
 32
 33

34 According to the standardised Pareto diagrams and the ANOVA, the significant
 35 interactions for the tensile strength in the pristine state of DoE 1 are AC and AB. Looking
 36 at the AC interaction graph (see Figure 3 (b)), for 0% decrease in network density (blue
 37 line), the maximum tensile strength is obtained with high surface area particles (WJ), as
 38 predicted by the main effect plots. However, for the 50% decrease in network density
 39 (red line) the trend is opposite, with Cryo particles showing the highest tensile strength.
 40 This is possibly due to the actual value of the percentage decrease in the network of
 41 each of the samples. Although the value set for DoE 1 was 50% (Factor C); the
 42 experimental decrease in network density was 59% and 41% for Cryo and WJ samples,
 43 respectively (See Table 3). Taking into account the latter and the AC interaction graph,
 44 it can be intuited that the decrease in crosslink density has a positive effect on the tensile
 45 strength, in the pristine state, which overcomes the effect of the surface area (Factor A).
 46 Therefore, the use of dGTR-based reinforcements with high surface area in self-healing
 47 SBR formulations only increases the tensile strength if the particles have high network
 48 breakage rates. A similar conclusion can be extracted from the AB interaction (see Figure
 49 3 (b)). The trend of the blue line (5 phr) coincides with the main effects: tensile strength
 50 increases as the surface area increases. However, for 30 phr (red line) tensile strength
 51 seems to be independent of surface area. This is attributed to the fact that the WJ
 52 particles have a lower Factor C value. Then, the maximum percentage of dGTR-based
 53 filler that can increase the tensile strength in a self-healing SBR formulation, also
 54 depends on the decrease in network density.
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65

1 Regarding the interactions occurring in the healed state in DoE 1, the plots predict the
2 importance of working at low filler concentrations with high surface area particles; but as
3 in the pristine state, the AB interaction (see Figure 3 (b)) shows that this tendency is
4 conditioned by Factor C. In other words, the tensile strength cannot increase in the
5 healed state using low filler concentration and high surface area, if the dGTR particles
6 do not undergo a high crosslink density decrease. Thus, it was demonstrated that Factor
7 C is also crucial in the healed state. This can be explained by the BC interaction shown
8 in Figure 3 (b). The red line corresponding to the 50% decrease in network density shows
9 the maximum tensile strength, even at high loading (30 phr), although the latter may be
10 a barrier to the mobility of the rubber chains during repair. This improvement can be
11 attributed to the higher content of disulphide radicals. During the thermo-mechanical
12 devulcanisation, the S-S crosslinks brake, resulting in the formation of disulphide radicals
13 [37]. These radicals are able to rearrange and lead to new interactions, promoting the
14 formation of chemical bonds across the damaged surface [38].

15 Summarizing, it can be established as a result of DoE 1, that there are two common
16 factors that maximise the tensile strength for the pristine and healed state: Factor A and
17 Factor C, the latter being of greater importance. Moreover, the increase of Factor B and
18 its interactions have an antagonistic effect depending on the state of the compound; in
19 the pristine state it has a proportional effect, while in the healed state it shows and
20 inversely proportional trend. Therefore, Factor B is also decisive for achieving well-
21 balanced properties (i.e., high repair efficiencies), as long as special attention is paid to
22 the network density of the dGTR particles.

23 Regarding the DoE 2, if Factor C is the most determinant and has been kept fixed in this
24 factorial design, there will be practically no response, as has happened and proven by
25 the standardised Pareto plots and ANOVA. Thus, it has only been possible to obtain a
26 main effects plot for the pristine state, where the next most important factor (Factor B)
27 will be prioritised. This factor follows the same trend described by DoE 1, confirming the
28 consistency of the results obtained in DoE 2.

29 Some authors have reported that the long free chains resulting from the devulcanisation
30 of GTRs are beneficial, due to their ability to form bonds and/or entanglements with the
31 matrix at the interface [39,40] However, our experiments show that Factor D can be
32 neglected in the design of GTR-reinforced self-repairing SBR formulations, possibly
33 because the other factors are more decisive and/or because these long chains do not
34 have sufficient mobility and polarity to contribute to the repair. Even the results of DoE
35 2, designed to study almost exclusively Factor D, show that in none of the cases do the
36 standardised Pareto diagrams (see Figure 2) consider it as a statistically important factor.
37 Moreover, the non-standardised Pareto diagrams (see Supporting Information S5), in
38 which all factors are ordered according to their influence, without setting high confidence
39 levels, do not include Factor D or its interactions. It follows that it is a secondary
40 independent variable.

41 **Contour plots**

42 Contour plots are used to graphically explore the three-dimensional relationship between
43 variables in two dimensions [41]. Figure 4 shows Factor C and Factor B for the DoE 1
44 plotted on the x and y axis, respectively, and the resistance values represented by
45

contours while keeping constant the value of Factor A (WJ particle). The analysis from the previous section revealed that the decrease in network density is the most significant factor affecting the tensile strength of the formulations in both pristine and healed state. This is consistent with the contour plots: regardless of the amount of additive used, the value is maximised if the decrease in network density is increased. The contours clearly show the possibility of achieving a tensile strength above 2 MPa and 0.7 MPa, in the pristine state and healed state, respectively, if Factor B and C are maximised at the same time. An optimisation methodology will be discussed in the next section. The contour plot related to the DoE 2 confirms the independence of the tensile strength values in the pristine state with the selectivity of the network breakage (Factor D), under the conditions studied.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

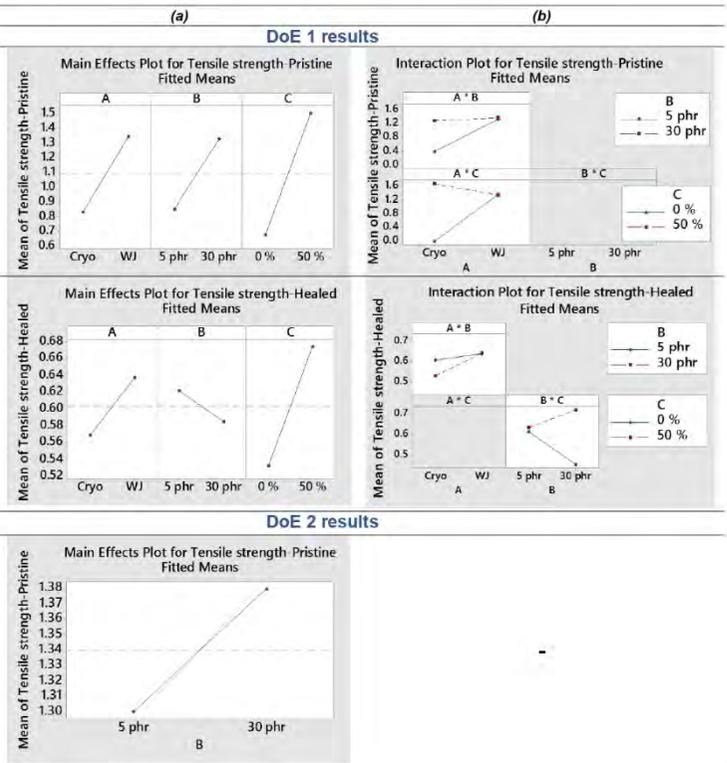


Figure 3. (a) Main effects plot and (b) Interaction plot for tensile strength.

3.2 Validation and optimisation

The interpretation of the results of the factorial designs enabled to establish that the decrease of the network density of the devulcanised GTR particles, used as additive, is a decisive factor in the optimisation of the tensile strength, in the pristine and healed state of SBR compounds. To prove this statement, two experiments were carried out. First, an equivalent additive made from virgin material with different network densities was formulated. The objective was to carry out an experimentation that prioritises Factor C and allows it to be studied in isolation against other factors inherent to a recycled material (i.e., influence of heterogeneity, possible contaminants, reproducibility, etc.). Secondly, an optimisation work was carried out to obtain an additive with a Factor C >50 % (dWJ_200°C). Using this additive, formulations with more than 30 phr of reinforcement were evaluated to demonstrate that Factor C >50 % and Factor B >30 phr, with particles with high surface area (WJ) can maximise the property studied, as predicted by the ANOVA. Table 5 shows the description of the formulations carried out, the variables studied and the mechanical responses obtained.

Validation results (Significance of Factor C)

Figure 5 (a) shows the tensile strength for the pristine (solid line) and healed state (dashed line) of SBR compounds reinforced with two types of additives: virgin (blue line) and recycled (black line). Inherent characteristics of the additive (Factors A, C and D) and the amounts used in the formulations (Factor B) are shown in Table 5. As it can be seen, the trend described by the ANOVA interpretation is validated: the greater the decrease in network density, the greater the increase in tensile strength, independently of the origin of the additive (recycled or virgin). Moreover, this effect is undoubtedly much larger in the pristine state, as predicted by the factorial design.

Meanwhile, there are significant differences on tensile strength when comparing the two types of additives with the same Factor C (i.e., 0%) (blue and black line in Figure 5 (a)). This is due to the different natures and compositions of the additives used. The recycled additive is composed of a mixture of natural and synthetic rubbers, with high percentages of carbon black, while the virgin additive is a pure SBR compound without any fillers. This heterogeneity in composition makes the recycled additive perform better as a reinforcing agent, since carbon black can migrate to the rubber matrix [11,42]. Besides these compositional differences, it is shown that the broken free chains on the surface of the recycled additive play a decisive role in the mechanical performance of the samples, especially in the pristine state. As mentioned above this effect can be attributed to the improved compatibility and to the effective transmission of stress between the matrix and the filler. As for the healed state, although it is expected that additional GTR loadings (i.e., carbon black and fully cross-linked particles) may be an impediment to the self-healing process, the tensile strength is maintained and increases slightly at higher Factor C values (see Figure 5 (a)). Thus, it can be confirmed that the effect of the decreasing network density counteracts the negative effect of the loading in the healed state.

Optimisation test

Figure 5 (b) represents the tensile strength for the pristine (solid line) and healed state (dashed line) of SBR formulations reinforced with a recycled additive, whose Factor C has been increased to 63%. The tensile strength was plotted as a function of Factor B (loading) to demonstrate the factorial design optimisation recommendations. In all cases,

the particles with the highest surface area (WJ) were used to work under the most optimal conditions, as indicated by the model. All the tensile strength values plotted in Figure 5 (b) exceeded the mean values shown in the main effect curves in Figure 3 (a) (1.1 MPa for the pristine state and 0.6 MPa for the healed state). They even reach values of 3.9 MPa (almost 4 times) and 1.2 MPa (twice) for the pristine and healed state, respectively (see Table 4). This is an important optimisation evidence based mainly on increasing Factor C, as predicted by the contour plots in Figure 4. In addition, increasing Factor B enabled increasing Factor B, further maximising tensile strength.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

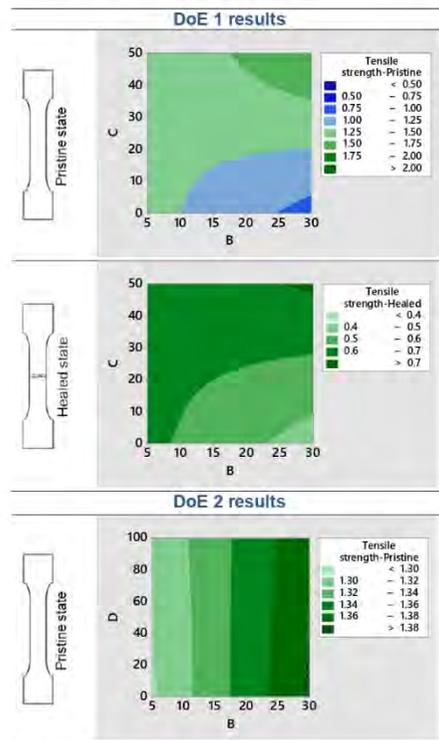


Figure 4. Contour plots of response vs studied factors for DoEs results.

1 Figure 5 (b) also shows small increases in tensile strength in the healed state with
2 increasing loading. Once again, it can be shown that the negative effect of loading on
3 the healed state is attenuated by increasing Factor C. However, the rate of improvement
4 of the healed state is lower than that of the pristine state when Factor B is increased.
5 Consequently, the difference in tensile strength between both states is higher, reducing
6 the healing efficiency.
7

8 Figure 6 shows optical micrographs of the SBR formulations, with the aim of relating the
9 factors studied with the morphologies obtained. It can be seen how by increasing Factor
10 A (surface area, see orange line) a more homogeneous morphology is achieved. At
11 equal surface area (WJ particles), if the decrease of the lattice density is increased from
12 0 to 22% (see green line), the homogeneity of the mixture is even higher. The reinforcing
13 phase can hardly be visible. In none of the above cases, it was possible to obtain
14 formulations with additive content higher than 30%. As can be seen in the photographs
15 in Figure 6 b, there is poor compaction of the compound when the Factor C is less than
16 22%. However, by increasing Factor C from 22% to 63%, regardless of the selectivity of
17 the network breakage (see purple line), not only does the homogeneity of the samples
18 improve significantly, but also compounds with 40% GTR can be produced with a good
19 surface finish and compaction.
20
21
22
23

24 Finally, although it was not possible to predict with the factorial analysis the behaviour of
25 mechanical properties such as elongation at break and Modulus as a function of the
26 factors studied, the corresponding responses for these properties and their repair
27 efficiency were plotted in Figure 7. An attempt has been made to predict graphically the
28 effect of each factor and to see the overall mechanical behaviour of the materials
29 obtained. Furthermore, these properties are compared with an unfilled SBR compound
30 (bars and black dots in Figure 7).
31
32
33

34 In the case of modulus, as already described, there are practically no variations because
35 it has been measured at very low deformations (see Figure 7 (a)). This, together with the
36 low values and errors that an elastomer presents per se, due to its cross-linked network
37 in comparison with other polymers, makes it impossible to establish comparisons within
38 the range studied. Additionally, the efficiencies that were measured from Modulus at 50%
39 are values that exceed 100% (Figure 7 (d)). These values are physically meaningless.
40 Authors such as Araujo-Morera J. et al [37] proposed a thermal treatment to the pristine
41 state to correct this measurement, in our case it was not relevant.
42
43
44

45 With regard to elongation at break and tensile strength, it seems beneficial to use GTR
46 with high surface areas either in pristine or healed state (the values are always higher
47 for the orange bars if compared to the grey bars, see Figure 8 (b) and (c)). The same
48 occurs when there is an increase in Factor C, as already discussed (compare orange
49 and green bars in Figure 7 (b) and (c)). However, regardless of particle morphology, for
50 30 phr of additive, the compounds show a drop in both tensile strength and elongation
51 at break, especially for the pristine state. This loss of properties reduces the gap between
52 the pristine and healed state, so the healing efficiencies are generally higher for the
53 compounds with 30 phr of additive (see Figure 7 (e) and (f)). The results show that only
54 by optimizing Factor C (blue bar, Figure 7 (b) and (c)) can high property values be
55 achieved again, as predicted by the factorial for the tensile strength. Figure 7 (b) shows
56 evidence that this also applies to the elongation at break.
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Table 5. Mechanical properties of the formulations studied for validation and optimisation.

Run	Additive	Factor A	Factor B (pH)	Factor C (%)	Factor D (%)	Pristine state						Heated state						η (%) ^a		
						M _{50%} (MPa)	M _{100%} (MPa)	E ₀ (%)	G _{max} (MPa)	M _{50%} (MPa)	M _{100%} (MPa)	E ₀ (%)	G _{max} (MPa)	M _{50%}	M _{100%}	E ₀	G _{max}			
13	S0.7	WJ	20	87	100*	0.46±0.01	0.59±0.01	448.6±17.5	1.58±0.03	0.50±0.01	0.71±0.02	102.8±9.5	0.64±0.06	108	-	23	48			
14	S1	WJ	20	57	100*	0.44±0.01	0.54±0.01	474.0±23.4	1.45±0.11	0.47±0.01	-	73.9±7.7	0.50±0.02	106	-	18	38			
15	S2	WJ	20	0	100*	0.42±0.01	0.51±0.01	426.5±21.7	1.19±0.05	0.46±0.02	-	73.6±7.3	0.52±0.03	109	-	17	44			
16	GTR-WJ	WJ	20	0	100	0.49±0.01	0.57±0.01	671.0±26.8	1.86±0.07	0.52±0.02	-	62.2±4.0	0.66±0.05	106	-	8	30			
17	dWJ.7% ^c	WJ	20	22	100	0.53±0.02	0.61±0.02	763.7±46.3	2.16±0.04	0.57±0.02	0.68±0.03	148.8±14.0	0.75±0.01	107	111	19	34			
18	dWJ.20% ^c	WJ	20	63	0	0.46±0.02	0.56±0.03	673.8±41.3	2.71±0.19	0.55±0.01	-	70.0±8.3	0.62±0.03	119	-	10	-			
19	dWJ.20% ^c	WJ	10	63	0	0.45±0.03	0.57±0.04	503.3±22.3	1.83±0.14	0.57±0.03	-	66.8±6.1	0.60±0.03	126	-	14	33			
20	dWJ.20% ^c	WJ	20	62	0	0.46±0.02	0.56±0.03	673.8±41.3	2.71±0.19	0.55±0.01	-	70.0±8.3	0.62±0.03	119	-	10	23			
21	dWJ.20% ^c	WJ	40	63	0	0.47±0.01	0.59±0.01	797.3±23.7	3.02±0.15	0.57±0.02	0.74±0.02	160.2±5.0	0.65±0.05	121	125	13	19			
21	dWJ.20% ^c	WJ	40	63	0	0.46±0.01	0.58±0.02	875.1±52.4	3.91±0.29	0.56±0.02	0.71±0.05	188.7±5.3	1.20±0.02	121	122	11	18			

47 Standard deviation (St. Dev) < 0.1
 48 * These samples correspond to the virgin additive, 100% selectivity is assumed for the non-crosslinked free chains
 49
 50

Finally, although increasing the Factor C is determinant for improving mechanical properties in the pristine and healed state, the rate of improvement of the pristine state is higher and must be considered when determining an optimal healing efficiency.

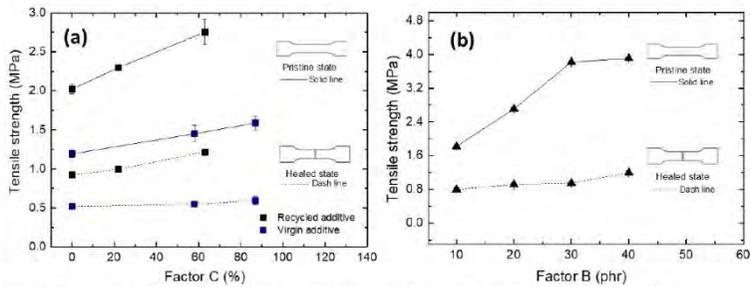


Figure 5. Tensile strength for (a) samples reinforced with virgin vs. recycled additives and (b) optimised formulations.

(a) Micrographies

(b) Photographs

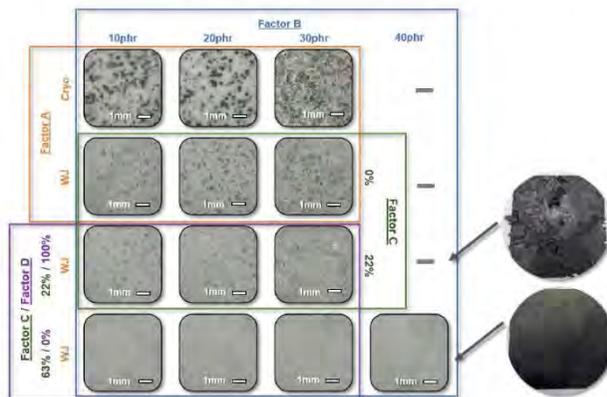


Figure 6. (a) Micrographies of the samples obtained by changing the different DoE factors (b) Photographs of selected specimens.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

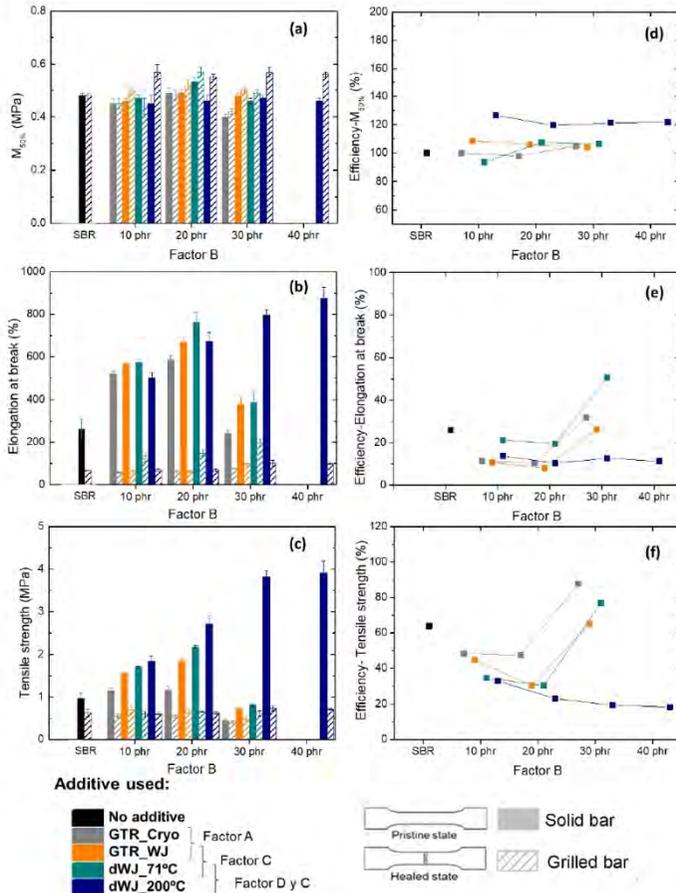


Figure 7. Influence of Factors A, B, C and D on (a) Modulus at 50% elongation, (b) Elongation at break (c) Tensile strength; Repair efficiency based on (d) Modulus at 50% elongation, (e) Elongation at break, (f) Tensile strength.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

4. Conclusions

The mechanical properties of self-healing SBR compounds reinforced with GTR were assessed. The influence of the microstructural characteristics of GTR on the mechanical performance was studied through a statistical analysis based on a DoE methodology. Due to the complexity of the study, two full factorials were designed. It was possible to establish that Factor C (decreasing network density) and its interactions with Factor A (surface area) and Factor B (filler amount) were statistically significant for the tensile strength. This is due to the improved compatibility that comes up with a larger volume of free chains on the surface of the reinforcing additive for interacting with the SBR matrix. The p-values obtained were, in all cases, less than 0.05; while the determination coefficient (R^2) exceeded 98% in all the conditions studied. This demonstrates the reliability of the factorial response. Moreover, the major influence of Factor C on tensile strength was validated when a virgin additive with low crosslinking degree was tested.

The main effect study showed that the antagonism between the tensile strength in the pristine state and the healed state is given by the amount of additive (Factor B). Significant amounts of GTR maximize the stiffness in the pristine state but are physical defects for the self-healing process. This effect can be attenuated, in the healed state, by considerably increasing Factor C; however, the increase of Factor C produces, at the same time, a dramatic improvement in the pristine state which results in a notorious loss of healing efficiency.

A priori, it has not been possible to demonstrate that the free long chains on the GTR surface resulting from selective devulcanisation (Factor D) can play a major role in the overall mechanical performance of self-healing composites.

Supporting Information:

Supporting Information S1. *The initial approach to DoE runs;* **Supporting Information S2.** *Surface area and particle sizes for the studied GTRs and dGTRs;* **Supporting Information S3.** *Microstructural properties of the additives obtained from dGTRs, Horikx plots for the additives obtained from (a) GTR Cryo and (b) GTR WJ. and related calculations;* **Supporting Information S4.** *Normal probability plots for DoE 1 and DoE 2;* **Supporting Information S5.** *Pareto chart for measured mechanical properties (responses) in DoE 1 and DoE2.*

Author Contributions:

K.C.N.C.: Conceptualization, Validation, Writing—review and editing, Visualization, Formal analysis, Project administration, Funding acquisition; L.E.A.P.: Methodology, Validation, Investigation, Data curation; M.H.S.: Conceptualization, Validation, Resources, Data curation, Writing—review and editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition; J.M.P.: Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Funding

This research was funded by UVA Postdoctoral Contract CONVOCATORIA 2020 (K.C.N.C) and by the State Research Agency of Spain (AEI) through grants RYC2017-22837 (M.H.S.) and PRE2018-084732 (L.E.A.P.).

Acknowledgments

All the authors acknowledge Lehigh Technologies and Rubber Jet for kindly providing GTR samples.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

Bibliography

- [1] S. R. White, N. R. Settos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Autonomic Healing of Polymer Composites*, *Nature*. 409 (2001) 794. <https://www.nature.com/articles/35057232.pdf>.
- [2] V. Restrepo, R. V. Martínez, *Bioinspired fabrication of reconfigurable elastomeric cementitious structures using self-healing mechanical adhesives interfaces*, *Mater. Des.* 205 (2021) 109691. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109691>.
- [3] X. Yang, L. Guo, X. Xu, S. Shang, H. Liu, *A fully bio-based epoxy vitrimer: Self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange*, *Mater. Des.* 186 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108248>.
- [4] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly*, *Nature*. 451 (2008) 977–980. <https://doi.org/10.1038/nature06669>.
- [5] M. Hernández, M. Mar Bernal, A.M. Grande, N. Zhong, S. Van Der Zwaag, S.J. Garcia, *Effect of graphene content on the restoration of mechanical, electrical and thermal functionalities of a self-healing natural rubber*, *Smart Mater. Struct.* 26 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa71f5>.
- [6] G. Lai, Y. Li, G. Li, *Effect of concentration and temperature on the rheological behavior of collagen solution*, *Int. J. Biol. Macromol.* 42 (2008) 285–291. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.12.010>.
- [7] T. Wan, D. Chen, *Mechanical enhancement of self-healing waterborne polyurethane by graphene oxide*, *Prog. Org. Coatings*. 121 (2018) 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.04.016>.
- [8] Y. Xu, D. Chen, *Self-healing polyurethane/attapulgite nanocomposites based on disulfide bonds and shape memory effect*, *Mater. Chem. Phys.* 195 (2017) 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.007>.
- [9] X. Kuang, G. Liu, X. Dong, D. Wang, *Enhancement of Mechanical and Self-Healing Performance in Multiwall Carbon Nanotube/Rubber Composites via Diels-Alder Bonding*, *Macromol. Mater. Eng.* 301 (2016) 535–541. <https://doi.org/10.1002/mame.201500425>.
- [10] M. Hernández Santana, M. Huete, P. Lamedo, J. Araujo, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, *Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability*, *Eur. Polym. J.* 106 (2018) 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.040>.
- [11] L.E. Alonso Pastor, K.C. Núñez Carrero, J. Araujo-Morera, M. Hernández Santana, J.M. Pastor, *Setting relationships between structure and devulcanization of ground tire rubber and their effect on self-healing elastomers*, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14010011>.
- [12] R. Saputra, R. Walvekar, M. Khalid, N. Mujawar, C. Science, N. Jalan, S. Jaya, *Chemosphere Current progress in waste tire rubber devulcanization* *Mika Sillanpää*, 265 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129033>.
- [13] K. Formela, A. Hejna, Ł. Zedler, X. Colom, J. Cañavate, *Microwave treatment in waste rubber recycling – recent advances and limitations*, 13 (2019) 565–588.
- [14] D. Werdine, G.A. Oliver, F.A. de Almeida, M. de Lourdes Noronha, G.F. Gomes, *Analysis of the properties of the self-compacting concrete mixed with tire rubber waste based on design of experiments*, *Structures*. 33 (2021) 3461–3474. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2021.06.076>.
- [15] D. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, fifth edit, 2001.
- [16] I. Mangili, M. Oliveri, M. Anzano, E. Collina, D. Pitea, M. Lasagni, *Full factorial experimental design to study the devulcanization of ground tire rubber in supercritical carbon dioxide*, *J. Supercrit. Fluids*. 92 (2014) 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.001>.
- [17] B.M. Meysami M, Tzoganakis C, Mutyala P, Zhu SH, *Devulcanization of Scrap Tire Rubber with Supercritical CO₂ : A Study of the Effects of Process Parameters on the Properties of Devulcanized*

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- Rubber, *Int. Polym. Process.* 32 (2017) 183–93.
- [18] Z.X. Xin, Z.X. Zhang, K. Pal, J.U. Byeon, S.H. Lee, J.K. Kim, Study of microcellular injection-molded polypropylene/waste ground rubber tire powder blend, *Mater. Des.* 31 (2010) 589–593. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.07.002>.
- [19] M. Salehi, J.W.M. Noordermeer, L.A.E.M. Reuvekamp, A. Blume, Parameter optimization for a laboratory friction tester to predict tire ABS braking distance using design of experiments, *Mater. Des.* 194 (2020) 108879. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108879>.
- [20] O.K. Klaus Hinkelmann, *Design and Analysis of Experiments: Introduction to Experimental Design*, Second Edi, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470191750>.
- [21] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell Univ. Press. Ithaca, NY. (1953).
- [22] P.J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 512–520. <https://doi.org/10.1063/1.1723791>.
- [23] M. M. Horikx, Chain Scissions in a Polymer Network, XIX (1956) 445–454.
- [24] D.W. Edwards, B. Danon, P. van der Gryp, J.F. Görgens, Quantifying and comparing the selectivity for crosslink scission in mechanical and mechanochemical devulcanization processes, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.43932>.
- [25] S. Seghar, L. Asaro, N. Ait Hocine, Experimental Validation of the Horikx Theory to be Used in the Rubber Devulcanization Analysis, *J. Polym. Environ.* 27 (2019) 2318–2323. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01513-z>.
- [26] M. Hernández Santana, M. den Brabander, S. García, S. van der Zwaag, Routes to Make Natural Rubber Heal: A Review, *Polym. Rev.* 58 (2018) 585–609. <https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1454947>.
- [27] Minitab Inc., Interpret the key results for Main Effects Plot., (2022) <https://support.minitab.com/en-us/minitab-express/>.
- [28] T.D. Sreeja, S.K.N. Kutty, Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber/reclaimed rubber blends, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 39 (2000) 501–512. <https://doi.org/10.1081/PPT-100100043>.
- [29] T.D. Sreeja, S.K.N. Kutty, Styrene butadiene rubber / reclaimed rubber blends, 4037 (2010). <https://doi.org/10.1080/00914030304902>.
- [30] S. Ramarad, M. Khalid, C.T. Ratnam, A.L. Chuah, W. Rashmi, Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future, *Prog. Mater. Sci.* 72 (2015) 100–140. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.004>.
- [31] M.D.H. Stefan Bode, Marcel Enke, Marianella Hernandez, Ranjita K. Bose, Antonio M. Grande, Sybrand van der Zwaag, Ulrich S. Schubert, Santiago J. Garcia, Characterization of self-healing polymers: From macroscopic healing tests to the molecular mechanism, *Adv. Polym. Sci.* 273 (2016) 113–142.
- [32] K. Balasundaram, M. Sharma, Investigations into a thiol-impregnated CaCO₃-based adsorbent for mercury removal: a full factorial design approach, *RSC Adv.* 5 (2015) 73868–73874. <https://doi.org/10.1039/c5ra10902g>.
- [33] M.H. Wu, C. F. J., *Experiments: Planning, Analysis, and Parameter Design Optimization*, 2000.
- [34] J. Frost, Multiple regression analysis: use adjusted R-squared and predicted R-squared to include the correct number of variables Minitab Blog, (2013) <https://blog.minitab.com/blog/adventures-in-statistics>.
- [35] S. Ramarad, M. Khalid, C.T. Ratnam, A.L. Chuah, W. Rashmi, Progress in Materials Science Waste tire rubber in polymer blends : A review on the evolution , properties and future, *J. Prog. Mater. Sci.* 72 (2015) 100–140. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.004>.
- [36] A. Yehia, E.M. Abdelbary, M. Mull, M.N. Ismail, Y. Hefny, New Trends for Utilization of Rubber Wastes, (2012) 5–14. <https://doi.org/10.1002/masy.201251001>.
- [37] R. Verdejo, M. Hern, J. Araujo-morera, A.L. Miguel, Unravelling the effect of healing conditions and vulcanizing additives on the healing performance of rubber networks, 238 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124399>.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

[38] M.H. Santana, M. Huete, P. Lameda, J. Araujo, R. Verdejo, M.A. López-manchado, Design of a new generation of sustainable SBR compounds with good trade-off between mechanical properties and self-healing ability, *Eur. Polym. J.* 106 (2018) 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.040>.

[39] J. Shi, K. Jiang, D. Ren, H. Zou, Y. Wang, X. Lv, L. Zhang, Structure and Performance of Reclaimed Rubber Obtained by Different Methods, (2013) 999–1007. <https://doi.org/10.1002/app.38727>.

[40] B. Adhikari, S. Maiti, Reclamation and recycling of waste rubber, 25 (2000) 909–948.

[41] V. Nagarajan, A.K. Mohanty, M. Misra, Reactive compatibilization of poly trimethylene terephthalate (PTT) and polylactic acid (PLA) using terpolymer : Factorial design optimization of mechanical properties, *Mater. Des.* 110 (2016) 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.022>.

[42] P. Song, C. Wan, Y. Xie, K. Formela, S. Wang, Vegetable derived-oil facilitating carbon black migration from waste tire rubbers and its reinforcement effect, *Waste Manag.* 78 (2018) 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.054>.

Economía
lineal



Economía
del reciclaje



Economía
circular

