



UNIVERSIDAD DE CHILE
MAGISTER EN GESTIÓN Y PLANIFICACIÓN AMBIENTAL

TESIS

“Factibilidad del aprovechamiento energético de neumáticos usados en la gran minería del cobre mediante pirólisis”

Firma: Profesor Patrocinante
Dra. Margarita Préndez

Dirección Postal: Olivos 1007
Santiago
Teléfono: 678 28 06

Firma Autor(a)
Carolina Flores Vargas

Dirección Postal: Av. Angamos 071
Antofagasta
Teléfono: 55 773182

A mis padres

Agradecimientos

Mis agradecimientos van dirigidos a las diferentes personas que me apoyaron en el desarrollo de este trabajo:

A mi Directora de Tesis Dra. Margarita Préndez por la confianza depositada en mi persona, por las horas de dedicación y sabiduría para ayudarme y principalmente por impulsarme y comprometerme en el desarrollo de la Tesis.

El agradecimiento a mi directora es doble porque debo darle las gracias como responsable del proyecto Alfa, ya que a través de esta beca tuve la posibilidad de no solamente hacer un mejor trabajo, sino también de crecer como persona y conocer gente maravillosa.

Un especial agradecimiento a quién fue un gran maestro durante el desarrollo de este trabajo y que me recibió con gran hospitalidad durante mi estadía en España, me refiero al Profesor José María Encinar, Director del Departamento de Ingeniería Química y Energética de la Universidad de Extremadura, Badajoz, España. También extendo el agradecimiento al profesor Juan Felix González.

Finalmente quiero agradecer a Alexia Pereira por su incondicional apoyo.

TABLA DE CONTENIDOS

TABLA DE CONTENIDOS	IV
INDICE DE TABLAS	VI
RESUMEN	IX
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS	3
2.1 HIPÓTESIS	3
2.1.1 Hipótesis	3
2.1.2 Hipótesis específicas	3
2.2 Objetivo general	4
2.3 Objetivos específicos	4
3 MARCO TEÓRICO	5
3.1 Neumáticos en general	5
3.2 Materia prima	6
3.2.1 Caucho natural	6
3.2.2 Caucho sintético	8
3.2.3 Procesado del caucho	10
3.2.4 Aditivos del caucho	11
3.3 Gestión de neumáticos usados	12
3.3.1 Disposición de neumáticos usados en rellenos y vertederos no controlados	13
3.3.2 Reutilización	14
3.3.3 Aprovechamiento energético	14
3.3.4 Pirólisis	15
4 IMPACTO AMBIENTAL DE LA GESTIÓN DE NEUMÁTICOS USADOS APLICADA EN EL MUNDO	19
4.1 Agotamiento de recursos	25
4.2 Reciclaje y reuso	26
4.2.1 Impacto del recauchutado del neumático	26
4.2.2 Impacto del aprovechamiento energético de los neumáticos usados de vehiculo	27
4.3 Disposición	31

4.3.1	Impactos de la disposición de neumáticos en rellenos y minas	31
4.4	Otras alternativas	32
4.4.1	Neumáticos usados en ambientes marinos	32
4.5	Comparación aprovechamiento energético versus otras alternativas	34
5	MATERIALES Y MÉTODOS	35
5.1	Materiales	35
5.1.1	Neumáticos usados de la gran minería	35
5.1.2	Equipos	36
5.2	Metodología	41
5.2.1	Instalación Experimental	41
5.2.2	Preparación de materia prima	42
5.2.3	Experimento de pirólisis	42
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
6.1	Caracterización neumático de la gran minería utilizado	46
6.2	Rendimiento de las fases	47
6.7	Estudio termogravimétrico del proceso pirolítico	61
7	PROPUESTA DE GESTIÓN PARA NEUMÁTICOS USADOS DE GRAN MINERÍA DEL COBRE	66
7.1	Proceso tecnológico	67
7.1.1	Recepción de materia prima	68
7.1.2	Trituración y separación.	68
7.1.3	Pirólisis	69
7.1.4	Gasificación del carbón de pirólisis	70
7.1.5	Cogeneración de energía eléctrica	71
7.1.6	Limpieza de Gases	71
7.2	Propuesta de gestión a escala piloto	72
7.3	Evaluación energética de la propuesta	72
7.4	Aproximación económica de la propuesta	73
8	CONCLUSIONES	76
9	BIBLIOGRAFIA	78
ANEXO A		84

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Cauchos artificiales de mayor uso _____	9
Tabla 3.2 Composición química caucho neumático de automóvil _____	12
Tabla 3.3 Rendimiento fase gaseosa para diferentes sistemas experimentales de pirólisis _____	18
Tabla 4.1 Destinos de los materiales procedentes de los neumáticos fuera de uso en la UE (datos en porcentaje y también toneladas para 1998) _____	20
Tabla 4.2: Resumen impactos potenciales de las diferentes etapas del ciclo de vida del neumático _____	23
Tabla 4.3: Potenciales impactos de los materiales usados en neumáticos _____	24
Tabla 4.4 Impacto ambiental del recauchutado _____	27
Tabla 4.5: Comparación de la energía generada y la emisión de gas efecto invernadero _____	30
Tabla 4.6: Comparación aprovechamiento energético versus otras alternativas _____	34
Tabla 5.1: Condiciones cromatográficas. _____	44
Tabla 6.1: Caracterización neumático de gran minería utilizado como materia prima_	47
Tabla 6.2. Influencia de las variables de operación sobre el rendimiento de las distintas fases _____	47
Tabla 6.3. Análisis inmediato y PCS de los carbones formados. Influencia de las variables de operación _____	50
Tabla 6.4. Producción de gases y PCS de los mismos. Influencia de las variables de operación _____	54
Tabla 6.5. Constantes de formación de los gases _____	57

Tabla 6.6. Energías de activación y factores preexponenciales formación de H ₂ , CO, CH ₄ y CO ₂ _____	59
Tabla 6.7. Poderes caloríficos superiores de los gases y sólidos. Influencia de la temperatura. _____	60
Tabla 7.1: Costos equipos e instalaciones principales_____	74

INDICE DE FIGURAS

Figura 4.1: Tecnologías de gestión de neumáticos usados_____	21
Figura 4.2: Ciclo de vida del neumático _____	22
Figura 4.3: Comparación de energía entre el neumático y los combustibles_____	29
Figura 4.4: Disposición transitoria de neumáticos _____	32
Figura 4.5: Disposición final de neumáticos_____	33
Figura 5.1: Neumático reforzado con mallas de acero_____	35
Figura 5.2: Neumático con Mallas de Nylon. _____	36
Figura 5.3: Reactor_____	37
Figura 5.4: Sistema de condensación y recogida de alquitranes_____	37
Figura 6.1. Evolución de la concentración de metano. Influencia de la temperatura __	52
Figura 6.2. Moles acumulados de CH ₄ a lo largo del tiempo. Influencia de la temperatura _____	52
Figura 6.3.Verificación del modelo cinético. Influencia de la temperatura. Gas metano	56
Figura 6.4. Representación de Arrhenius para la formación de H ₂ , CO, CH ₄ y CO ₂ __	58
Figura 6.5. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura. Influencia del tamaño de partícula (Velocidad de calentamiento: 10°C/min) _____	61
Figura 6.6. Evolución de la pérdida de peso con el tiempo. Influencia del tamaño de partícula (Velocidad calentamiento: 10°C/min) _____	62

Figura 6.7. Evolución de la pérdida de peso con el tiempo. Influencia de la velocidad de calentamiento _____	63
Figura 6.8. Curvas DTG. Velocidad de pérdida de masa normalizada frente a la temperatura. Influencia de la velocidad de calentamiento _____	64
Figura 7.1: Diagrama proceso pirólisis a nivel industrial _____	68

RESUMEN

La generación de neumáticos usados, constituye un problema ambiental a nivel mundial cada vez mayor. En Chile, un caso preocupante son los neumáticos de alto tonelaje generados por la gran minería del cobre, los cuales están siendo acumulados en forma creciente, convirtiéndose en un pasivo ambiental que ocupa grandes extensiones de terreno.

Con el objeto de responder a esta problemática, en el presente trabajo se propuso y se probó experimentalmente, el aprovechamiento energético de los neumáticos usados de la gran minería del cobre mediante pirólisis, que se basa en la descomposición térmica del caucho a altas temperaturas y en ausencia de oxígeno, obteniendo como resultado tres productos principales en fases: líquida, gaseosa y sólida.

El trabajo experimental de la pirólisis se llevó a cabo en dos reactores cilíndricos de acero inoxidable en serie y alimentados por nitrógeno atmosférico. Las variables de operación que se estudiaron fueron: la masa inicial de materia prima (2,5 a 10 g), el tamaño de partícula (0,63 a 2,5 mm de diámetro), el caudal de N_2 ($100-150 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) y la temperatura en ambos reactores ($525-925^\circ\text{C}$), dando como resultado que ésta última, es la variable que tiene la mayor influencia sobre las características de los productos obtenidos. Un aumento de la temperatura provocó un incremento en el rendimiento de la fase gaseosa con su poder calorífico y una disminución en los de la fase líquida. Posteriormente se hizo un estudio cinético basado en la generación de gases y en los datos obtenidos en el estudio, además se realizó un estudio termogravimétrico determinándose los parámetros cinéticos de la pirólisis.

Los gases generados fueron H_2 , CO , CO_2 y CH_4 . También, cualitativamente, se detectaron acetileno y otros hidrocarburos ligeros tipo C_2 y C_3 . Los rendimientos de los productos variaron entre 36 y 39% para carbón, 14 a 26% para líquido y 32 a 48% para el gas. El poder calorífico del gas varió entre los 0.11 y $5,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ de materia prima.

También se compararon diferentes alternativas de tratamiento para los neumáticos usados. Finalmente se demostró la factibilidad técnica y ambiental de la pirólisis, proponiéndose una alternativa de gestión para los neumáticos usados de la gran minería del cobre constituida por 4 etapas principales: trituración y separación, pirólisis y cogeneración de energía eléctrica, la cual se recomendó estudiar a escala piloto.

1 INTRODUCCIÓN

Debido a la rápida expansión del uso de vehículos, ya sea para fines personales, comerciales o industriales, existe alrededor del mundo una acumulación creciente de neumáticos usados, estimándose una tasa anual de 1.000 millones (Williams, 2002), constituyendo un problema ambiental cada vez mayor debido a que no son biodegradables y sus componentes son difíciles de recuperar (Mastral *et al*, 2000).

Las características voluminosas de estos residuos generan graves dificultades respecto del espacio para disponerlos, convirtiendo sus depósitos en reales bombas de tiempo, dada la probabilidad de generación de incendios con emisión de gases contaminantes. Ejemplo de esto, es un incendio de 7 millones de neumáticos en Virginia en 1983, con una pluma de humo de 914 metros de alto y cerca de 81 km de longitud con emisión de contaminación al aire de tres estados que duró 9 meses (EPA, 1997).

Se estima una generación de 2,5 millones de toneladas de neumáticos usados en E.E.U.U., 2,0 millones de toneladas en la Unión Europea y 0,5 millones en Japón (Fullana *et al*, 2000). En el caso chileno, la generación de neumáticos usados por la gran minería constituye un tema de gran importancia, según CORFO (2003) cerca de 1000 neumáticos mensuales, desecha la gran minería del cobre. Cada neumático usado por la gran minería pesa entre 2 y 3 toneladas.

Consecuentemente, considerando la intensidad del desarrollo de la actividad minera y la gestión desarrollada actualmente, que se basa en la disposición de estos residuos al interior de las faenas, se requiere urgentemente que se investiguen alternativas de tratamiento que sean ambiental y técnicamente aceptables.

Existe la necesidad de búsqueda de fuentes de energía alternativas al consumo de combustible fósiles (Encinar, 2003) y el alto contenido de carbón y materia volátil de los neumáticos, con su alto poder calorífico, lo convierte en un excelente material para aprovechamiento energético (González *et al*, 2001, Leung y Wang, 1999).

El análisis de la experiencia internacional respecto al tratamiento de los neumáticos desechados y el estudio de la factibilidad de aprovechamiento energético, mediante pirólisis que es el objetivo de este estudio, puede plantearse como una aproximación a la solución del problema.

2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1 HIPÓTESIS

2.1.1 Hipótesis

El aprovechamiento energético mediante pirólisis de los neumáticos usados de gran tamaño, provenientes de la gran minería del cobre, podría ser técnicamente factible, lo cual podría presentar ventajas ambientales al ser comparado con otras alternativas de manejo.

2.1.2 Hipótesis específicas

H1: “La pirólisis de los neumáticos usados en la gran minería del cobre permite la obtención de productos que pueden ser reutilizados en el mismo proceso productivo del cobre”.

H2: “Las variables de operación de la pirolisis de los neumáticos usados en la gran minería del cobre tienen la misma influencia sobre el rendimiento de los productos, comparadas con las de los neumáticos automotrices”.

H3: “El impacto ambiental del aprovechamiento energético de los neumáticos usados en la gran minería del cobre es menor al impacto ambiental producido por la gestión actual realizada por esta actividad productiva”.

2.2 Objetivo general

- Evaluar técnica y ambientalmente el aprovechamiento energético mediante pirólisis de los neumáticos usados de gran tamaño, provenientes de la gran minería del cobre, a fin de determinar la factibilidad de proponerlo como una alternativa para la disminución de los pasivos ambientales dejados por la actividad minera del cobre.

2.3 Objetivos específicos

- Realizar un estudio experimental de la pirólisis de neumáticos usados provenientes de la gran minería del cobre.
- Determinar la influencia de la temperatura, masa inicial, tamaño de partícula y flujo de nitrógeno en las características de los productos obtenidos.
- Estudiar la cinética de la generación de los gases del proceso pirolítico.
- Realizar un estudio **termogravimétrico** para determinar los parámetros cinéticos del proceso pirolítico.
- Analizar y comparar ambientalmente las diferentes alternativas de gestión de neumáticos usados aplicadas en el mundo.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Neumáticos en general

El mayor porcentaje de material que contiene el neumático es caucho. El caucho es producido de fuentes naturales, petróleo y gas natural. Existen dos grandes grupos de este material: el caucho natural y el caucho artificial (Murillo, 1999).

El neumático tiene una estructura compleja al estar formado por cuatro materiales principales que, en su conjunto le confieren las características necesarias a su función y seguridad: caucho artificial y natural (los de camiones pesados tienen un mayor porcentaje de caucho natural), negro de carbono y sílice, acero y tejido de poliamida o poliéster (Shulman, 2003). La separación de los materiales originales que componen el neumático es difícil; por tal motivo, un enfoque de reciclaje de estos materiales debe considerar la mejor manera de aprovecharlos en conjunto (Atech Group, 2001).

La estructura de los neumáticos varía según el tipo y depende del objetivo para el que fueron diseñados, pero todos están constituidos por los componentes que se indican a continuación:

Banda de rodadura: es la superficie del neumático que se pone en contacto con el camino, afectando a la tracción, al ruido del neumático y a la forma de maniobra.

Costado: entrega la capacidad de amortiguación del neumático mientras carga la transferencia para dirección, frenado y aceleración.

Talón:. Está hecho de fibras de acero altamente tensas las cuales son enrolladas en textil tejido con caucho y sostenidas como capas cauchotadas. Sirve para reforzar la interfase entre el neumático y el aro de la llanta y fija el diámetro interior del neumático

Cables reforzantes: entregan estabilidad y resistencia al neumático. El cordón es hecho de poliéster, nylon, rayón o acero.

Los neumáticos al ser desechados pueden causar problemas tales como: impacto visual, contaminación de ríos y lagos, ocupación de grandes espacios en los vertederos y amontonamiento en terrenos baldíos, con riesgo de favorecer incendios y proliferación de roedores en ciertas zonas. Los incendios no controlados pueden producir una gran cantidad de tóxicos y compuestos mutagénicos (Fullana et al, 2000).

3.2 Materia prima

Los neumáticos se fabrican de un amplio rango de materiales en diferentes combinaciones. La variación en la composición puede conferirle diferentes propiedades, afectando a su durabilidad, resistencia y adherencia.

3.2.1 Caucho natural

El compuesto que forma el caucho natural es un polímero del metil-butadieno o isopreno (C_5H_8). Este producto fue descubierto en Sudamérica por los colonizadores españoles y está descrito en las crónicas del padre Martire en 1511, donde se describen las pintorescas aplicaciones que los nativos hacían de esta sustancia (Murillo, 1999). El caucho natural se obtiene principalmente de la savia del árbol *Hevea Brasiliensis*, árbol nativo del Amazonas del que existen cuatro especies que son conocidas como árboles del Pará. Otros árboles cauchíferos son los del género *Manihot*, o árboles del Ceará, del que existen dos especies. Entre otros árboles que también producen caucho pueden citarse el *Ficus elastica*, el cual es nativo del Congo, el *Castilloa elástica*, existente en Sudamérica y Malasia, y el Guayule, un arbusto desértico de México y Arizona.

En todas las especies indicadas, a excepción del Guayule, el caucho se encuentra en forma de una suspensión acuosa de aspecto lechoso llamada latex; ésta circula por un sistema vascular especial de la planta y cumple la función de drenaje de sustancias residuales. En cambio en el Guayule está aislado, formando

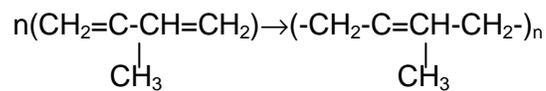
pequeñas esferitas interpuestas bajo la corteza de la planta, por lo que al parecer, realiza una acción atenuante de la evaporación (Murillo, 1999).

3.2.1.1 Composición y características del latex y el caucho

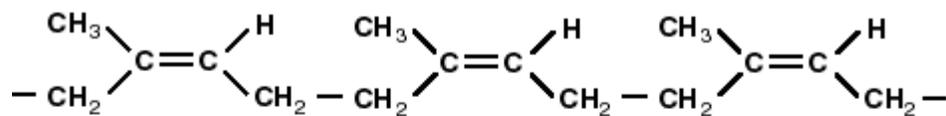
El latex es una suspensión acuosa coloidal de partículas de caucho de 0,5 a 3 μm de diámetro, poco viscosa y de aspecto lechoso. Además está compuesto de algunas proteínas naturales, resinas y azúcares.

El punto isoeléctrico de la suspensión corresponde a un $\text{pH} = 4,5$, por lo que se coagula al agregar ácidos. También se produce coagulación al adicionar electrolitos, aunque éstos no sean hidrolizables. Las partículas de caucho se encuentran en la suspensión cargadas negativamente.

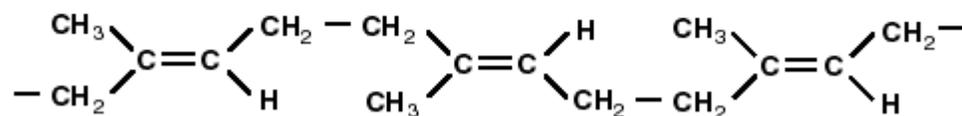
El caucho natural, como se señaló anteriormente, es un polímero del metilbutadieno o isopreno. Químicamente, presenta la fórmula que se indica a continuación, donde n (grado de polimerización) está comprendido entre 2000 y 4500.



El caucho natural puede encontrarse en dos formas isómeras (cis y trans), las cuales se diferencian por el tipo de unión entre las unidades isoprénicas fundamentales:



Fórmula estructural del caucho natural (cis)



Fórmula estructural del caucho natural (trans)

La forma cis es la más utilizada en la fabricación de neumáticos (Mastral et al, 2000 y Murillo, 1999), mientras que la trans es propia de productos con propiedades menos útiles que las del caucho, por lo que se los podría considerar como cauchos menos nobles. Dado el interés práctico, la forma cis es la que será considerada en el desarrollo de este estudio.

Desde la perspectiva de las características físicas, las cadenas poliméricas se encuentran desordenadas, aunque no completamente y a pesar de ello, cuando son sometidas a una acción exterior como tracción por ejemplo, se reordenan tendiendo a situarse paralelamente unas a otras; esto provoca frotamiento interno (calor) y mayor atracción intermolecular (fuerzas de Van der Waals), por lo que con el esfuerzo aumenta la resistencia a la deformación. El caucho estirado presenta cierto grado de estructura frente a los rayos x.

El caucho natural es intermedio en cuanto a las propiedades de elasticidad y plasticidad, por lo que las deformaciones provocadas en él son sólo parcialmente reversibles. La perfecta elasticidad corresponde a la total reversibilidad una vez finalizada la acción exterior, en tanto la plasticidad estaría relacionada con la permanencia de la deformación.

Ambas propiedades están relacionadas con la temperatura, debido a la gran influencia que ejerce la misma sobre la ordenación molecular del caucho. A temperaturas menores de 15°C el caucho se torna rígido y quebradizo, entre 15 y 30°C es elástico, y por encima de 30°C resulta excesivamente plástico.

Considerando este estrecho intervalo de temperatura, la tecnología del caucho busca aprovechar su plasticidad natural para poder darle la forma deseada, y una vez alcanzado esto se trata de manera tal que se comporte elástico en un amplio rango de temperaturas (vulcanización).

3.2.2 Caucho sintético

Existen varios tipos de caucho sintético con diferentes propiedades físicas y químicas. Entre ellos, los más ampliamente usados son el caucho estireno-butadieno, el caucho propilenoetileno, el caucho butilo, elastómero sintético, y el caucho de silicona. Al igual que el caucho natural, todos son polímeros. El caucho

sintético se obtiene de varios hidrocarburos, los cuales reaccionan y se mezclan bajo condiciones controladas hasta formar polímeros.

El caucho más comúnmente utilizado en los neumáticos es el copolímero butadieno-estireno (SBR o BUNA-S), el cual contiene alrededor de un 25% en peso de estireno (Mastral et al, 2000).

Otro caucho sintético que se utiliza en neumáticos es el butilcaucho, empleado para la producción de las cámaras de aire, si bien la tendencia actual es no utilizarlas. Por ejemplo, los neumáticos utilizados en la minería del cobre no cuentan con esta cámara. En la Tabla 3.1 se muestran los productos de mayor uso.

Tabla 3.1 Cauchos artificiales de mayor uso

	Monómeros	Unidad fundamental	Nombre
Isopreno	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Caucho natural
Butadieno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Buna 85 (Alemania) SKA (Rusia)
Butadieno + estireno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	Buna S (Alemania) GR-S SBR (E.E.U.U)
Butadieno + Acronitrilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}=\text{CN}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	Buna N (Alemania) Perbunan (E.E.UU) Chemigum
Cloropreno	$\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Neopreno
Isopreno + Isobutileno	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$	Butilcaucho
Cloruro de Vinilo	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	Koroseal Policloruro

3.2.3 Procesado del caucho

Para mejorar las características del caucho para sus diversos usos se utilizan diferentes técnicas que le confieren las propiedades deseadas. Estas técnicas consisten básicamente en:

- Malaxar la masa del caucho virgen para desordenar su estructura y darle la plasticidad deseada para el moldeo.
- Moldear la masa plástica.
- Vulcanizar la forma obtenida para eliminar la plasticidad y crear elasticidad.

Para controlar el proceso de malaxado se agregan pequeñas cantidades de ácido esteárico; además, para mejorar las propiedades físicas y la vulcanización del caucho se agregan acelerantes, compuestos de azufre orgánico, junto con óxido de zinc y otras sustancias tales como colorantes, antioxidantes, cargas o rellenos, reforzadores, entre otros.

Otro compuesto importante en la fabricación de neumáticos es el negro de humo, el cual es utilizado para reforzar el caucho y darle resistencia a la abrasión. Normalmente más de 100 componentes diferentes se pueden agregar dependiendo de las especificaciones del fabricante y el uso que se le dará al neumático (Mastral et al, 2000)

El moldeo se realiza según diferentes métodos en función de la forma deseada según objetivo.

En el proceso de vulcanización o elastización se utiliza azufre para establecer uniones químicas de las cadenas poliméricas dentro del caucho, endureciendo y previniendo la excesiva deformación a temperaturas elevadas. En general, el contenido de azufre de un neumático está en torno al 1,5%.

La cinética de la vulcanización exigiría llevar a cabo la reacción a temperaturas elevadas (>300°C), sin embargo, a esas temperaturas se craquearían las cadenas poliisopropénicas, aumentando el desorden molecular y dando como resultado la pérdida de elasticidad y resistencia. Por este motivo, es necesaria la utilización de catalizadores de vulcanización, denominados acelerantes, entre los cuales se encuentra la dimetilguanidina, el mercaptobencenotiazol y el dimetilditiocarbamato

de zinc, ya que éstos permiten trabajar a una menor temperatura y en menos tiempo.

Algunos compuestos inorgánicos, como el óxido de zinc, normalmente se consideran como coadyudantes de la vulcanización.

3.2.4 Aditivos del caucho

Como se señaló en el punto anterior al caucho se le adicionan diferentes compuestos que actúan sobre las propiedades del material manufacturado de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

3.2.4.1 Antioxidantes

Los antioxidantes se adicionan con el objetivo de evitar el envejecimiento del caucho provocado por la acción del oxígeno del aire u otros oxidantes, los cuales provocan la ruptura de los dobles enlaces.

Este envejecimiento del caucho, que también se provoca por la formación, en pequeña proporción, de retículos cristalinos que le hacen perder su estructura amorfa, da como resultado un endurecimiento progresivo, con pérdida de elasticidad y aumento de la fragilidad (cristalización).

La proporción de los antioxidantes es aproximadamente un 1% del caucho total y las sustancias más utilizadas son la fenil-b-naftilamina, el ácido esteárico (indicado anteriormente) y otros productos de condensación de aldehídos o cetonas alifáticas con áminas aromáticas.

3.2.4.2 Colorantes

Los colorantes corresponden a pigmentos o lacas orgánicas; también se usan óxidos e hidróxidos de cromo, cinc o hierro, entre otros.

3.2.4.3 Cargas o rellenos

Son utilizados para aumentar la masa del producto, permitiendo reducir su precio, ya que son sustancias de bajo precio. Los rellenos más típicos están constituidos por materiales tales como talcos, greda, carbonatos de cinc o bario, arcillas, tierras diatomeas, etc.

3.2.4.4 Reforzadores

Con el objetivo de elevar la resistencia de la goma frente a acciones específicas se pueden agregar sustancias tales como: óxido de zinc, arcilla y carbonato de magnesio. Como se señaló anteriormente, entre estos productos sobresale el negro de humo, cuya acción disminuye el desgaste del roce permitiendo quintuplicar la duración de las cubiertas de caucho.

En la Tabla 3.2 se presentan diferentes composiciones de un neumático de automóvil según Williams et al (1990) y Piskorz et al (1999). En el primer caso la base es butadieno-estireno (SBR) y en el segundo caucho natural. Los últimos autores indican que las cantidades exactas de algunos de los componentes de los neumáticos no son conocidas, debido a que corresponden a fórmulas de propiedad intelectual de los fabricantes.

Tabla 3.2 Composición química caucho neumático de automóvil

	Williams et al, 1990.	Piskorz et al ,1999
Componente	% peso	% peso
Caucho natural	-	52,2
Estireno-Butadieno (SBR)	62,1	13,0
Negro de humo	31,0	29,4
Aceite extendedor	1,9	-
Óxido de zinc	1,9	3,3
Ácido esteárico	1,2	-
Azufre	1,1	2,1
Acelerador	0,7	-
Otros aditivos	-	bajos

3.3 Gestión de neumáticos usados

La mayoría de los neumáticos usados, quizás por ser la alternativa menos complicada y costosa, son dispuestos en rellenos o acopiados en vertederos (Fullana et al, 2000; MastraL et al, 1999; Leung y Wang, 1998; Conesa et al, 1999; Piskorz et al, 1999).

En el último tiempo, el potencial valor de la reutilización de la base polimérica de los neumáticos usados ha recibido una importante atención (Merchant y Petrich, 1993). Entre las alternativas propuestas por diferentes autores figuran el *recauchutado* (Piskorz et al, 1999), la *combustión/Incineración* (Williams et al, 1990; Fullana et al, 2000), la *combustión con otros combustibles* (Levendis, 1996), la *pirólisis* (Williams et al, 1990; Leung y Wang, 1998; González et al, 2001), la *hidropirólisis* (Mastral et al, 2000), la *molienda para diferentes usos* y el *procesamiento terciario* en petroquímicos, combustibles u otros productos (Piskorz et al, 1999).

3.3.1 Disposición de neumáticos usados en rellenos y vertederos no controlados

La disposición de neumáticos usados en vertederos o rellenos está comenzando a ser un problema ambiental creciente en países desarrollados y especialmente en Estados Unidos (Mastral et al, 1999; Piskorz et al, 1999). Este problema también se traslada al Sureste de Asia y Sudamérica donde, según señalan San Miguel et al (1998), la generación de neumáticos usados se está incrementando rápidamente.

Sin embargo, la alternativa de disposición, debido a las características de tamaño y forma de los neumáticos y su naturaleza físico-química, presenta ciertas consecuencias y riesgos ambientales:

- a) Son voluminosos y no biodegradables en rellenos (Zabaniotou et al, 2002). Los neumáticos son diseñados para ser extremadamente resistentes desde el punto de vista químico, físico y biológico (lo que fue señalado también en la sección 3.2 de este documento) por lo que no se descomponen en condiciones atmosféricas (San Miguel et al, 1998).
- b) Ocupan considerables extensiones de terreno debido a que no pueden ser fácilmente compactados (Conesa et al, 1999) y pueden causar inestabilidad dentro de los rellenos (Cunliffe Y Williams, 1998).
- c) Las pilas de neumáticos tienen riesgos de incendio, especialmente en vertederos no controlados y pueden producir una gran cantidad de compuestos tóxicos y compuestos mutagénicos (Fullana et al, 2000), los

incendios son enormemente difíciles de extinguir (Cunliffe y Williams, 1999) y generan grandes niveles de contaminación en la atmósfera, suelo y aguas subterráneas (San Miguel *et al*, 1998).

- d) Normalmente los neumáticos se disponen a cielo abierto promoviendo la proliferación de insectos, roedores y pájaros (Conesa *et al*, 1999; Fullana, 2000).

Todo lo señalado convierte a la disposición de neumáticos en rellenos y vertederos alternativa menos satisfactoria en comparación con otras (Cunliffe y Williams, 1998).

3.3.2 Reutilización

La reutilización, denominada recauchutado, básicamente consiste en aprovechar la armazón del neumático y cambiar la banda de rodadura por una nueva para volverlo a utilizar. Esta opción se utiliza para neumáticos que tienen un mayor costo, principalmente, según indica Piskorz (1998), en camiones y aviones, los cuales como promedio pueden ser recauchados hasta cuatro veces. El interés técnico y económico de esta opción implica la probabilidad de que en el futuro ocurra una saturación del mercado (Cunliffe y Williams, 1999).

3.3.3 Aprovechamiento energético

Numerosos autores destacan el alto poder calorífico del neumático (Levendis *et al*, 1996; Conesa *et al*, 2000; Leung y Wang, 1999; Fullana, 2000; González *et al*, 2001), característica que, mediante la técnica apropiada, lo convierte en una atractiva alternativa en comparación con otros recursos energéticos, como por ejemplo, el carbón el cual posee un poder calorífico 30% menor.

Entre las opciones de aprovechamiento energético aplicables y de interés se encuentran los métodos de pirólisis, incineración/ combustión, co-combustión con otros combustibles y gasificación (Leung y Wang, 1999).

La incineración es la combustión directa de neumáticos o sus trozos, la cual es ampliamente usada en la industria del cemento y hay numerosos estudios relacionados.

Las ventajas de alimentar un horno de cemento con residuos de neumáticos, incluyen la posibilidad de usar el neumático entero, inclusive la tela de acero, que le añade hierro al cemento. En fábricas de celulosa y papel, los neumáticos también pueden usarse como combustible, pero el acero debe ser removido. El empleo de la tecnología adecuada permite la utilización de los neumáticos como combustible, con niveles de emisión comparables a los de hornos convencionales (EPA, 2004). Por otra parte los neumáticos poseen menor contenido de azufre y cloro que el combustible tradicional.

En Chile, la experiencia de utilizar los neumáticos como combustible alternativo, se está aplicando en la Planta Calera ubicada en la comuna de Calera de la Región de Valparaíso por la empresa Cemento Melón, correspondiendo al único proyecto de este tipo en Chile que ha sido sometido al Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental, por lo que no existen antecedentes de proyectos de uso de neumáticos como combustible, de ahí cabe destacar la originalidad del presente estudio.

3.3.4 Pirólisis

La pirólisis involucra la rotura térmica del caucho del neumático en ausencia de oxígeno y da como productos un aceite, gases combustibles y como subproductos un residuo carbonoso y el alambre (Encinar, 2003; Cunliffe y Williams, 1999). El aceite pirolítico y los gases están teniendo un nuevo interés, son fáciles de manipular, almacenar y transportar, pueden ser usados directamente como combustibles o agregados como alimentación en una refinería de petróleo (Williams et al, 1990). El carbón tiene potencial para ser usado como combustible sólido, carbón activado o negro de carbón (Kawakami et al, 1980).

La fase gaseosa obtenida contiene hidrógeno, metano, monóxido de carbono y algún otro hidrocarburo como etileno y acetileno, y la fase sólida está constituida por un residuo que ha incrementado notablemente su contenido de carbono (Murillo, 1999).

Sharma et al. (2000) indican que el gas no condensable tiene un valor calorífico del orden de las 10000 kcal/m³N y normalmente los productos se distribuyen en: 33% residuo carbonoso, 35% aceite, 20% gas y 12% metal.

Según señala Murillo (1999) el proceso se inicia cuando se alcanza una temperatura de 250 a 350°C y la distribución de los productos depende de la materia inicial y las condiciones de operación. A mayor temperatura y tiempo de residencia, mayor es el rendimiento del gas. Sin embargo, la composición de los productos es tan compleja que es difícil mejorar su selectividad.

El neumático constituye una materia prima óptima para realizar un proceso de pirólisis, dado el alto contenido en materia volátil y el bajo contenido en humedad, lo que minimizaría el posible proceso de gasificación con el vapor de agua contenido en la muestra. Comparando con un carbón bituminoso, se observa un contenido similar de carbón elemental, contenidos inferiores de nitrógeno y azufre, mayor contenido de hidrógeno y de materia volátil, mayor poder calorífico superior (PCS) y menores cantidades de humedad, carbono fijo y cenizas (Dodds et al, 1983). Por otro lado, si estos valores se comparan con los correspondientes a residuos biomásicos, se observan grandes diferencias. Así, el contenido en carbono elemental de los neumáticos duplica el de los residuos biomásicos; otro tanto ocurre con el hidrógeno, mientras que, por el contrario, el contenido en nitrógeno es más pequeño y el de azufre, como cabría esperar, mucho más grande. Finalmente la materia volátil de la biomasa es ligeramente superior a la de los neumáticos y el PCS de éstos casi duplica el correspondiente a los materiales biomásicos (Encinar et al, 1995, 1997a, 1998, 2000, 2002).

3.3.4.1 Influencia de las variables de operación en neumáticos automotrices

El rendimiento de los productos obtenidos por pirólisis depende de las características específicas del sistema utilizado tales como la temperatura, presión, velocidad de calentamiento, tamaño de partícula, masa inicial, sistema intercambiador de calor, entre otras (Berrueco et al, 2005).

A continuación se analizarán alguna de las variables que serán consideradas en el presente estudio.

3.3.4.1.1 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula influye en la temperatura existente en cada punto del sólido. Un incremento en el tamaño de partícula da lugar a posibles gradientes de temperatura dentro de ella (González et al, 2001).

De acuerdo a lo señalado por Murillo (1999) para partículas de tamaño superiores a 10 mm se observan limitaciones en cuanto a la transferencia de calor. Otros trabajos publicados ponen de manifiesto que para tamaños menores de 5 mm las anteriores limitaciones cesan y no hay influencia sobre la velocidad del proceso (González et al, 2001; Dai et al, 2000).

3.3.4.1.2 Temperatura y tiempo de residencia

La temperatura del gas y el tiempo de residencia son los dos factores que tienen mayor influencia en el proceso de pirólisis (Murillo, 1999). A altas temperaturas y largos tiempos de residencia aumenta el rendimiento de gases y disminuye el rendimiento de los líquidos. Además hay un aumento en la generación de CH_4 , H_2 , C_2H_4 y CO y menor producción de hidrocarburos gaseosos pesados (C_mH_n) para un rango de estudio entre 360 a 810°C (Williams et al, 1990; González et al, 2001; Dai et al, 2000).

Sharma et al. (2000) también señalan que un aumento en la temperatura del reactor implica un aumento en el porcentaje de H_2 , CH_4 , CO y otros hidrocarburos ligeros, así como el valor calorífico de los productos.

3.3.4.2 Tecnología de la pirólisis

Los equipos más frecuentemente utilizados en procesos pirolíticos se pueden clasificar en continuos y discontinuos, y estos últimos pueden ser de lecho fijo, lecho movido mecánicamente, lecho fluidizado y lecho arrastrado.

Existen estudios relativos a procesos pirolíticos en diferentes reactores. Estos se muestran en la tabla 3.4. El tipo de reactor, entre otras implicaciones, da lugar a diferentes rendimientos de las fases pirolíticas.

Tabla 3.3 Rendimiento fase gaseosa para diferentes sistemas experimentales de pirólisis

Autores	Rendimiento Fase Gas,%	Temperatura, °C	Sistema experimental
Conesa et al., 2000	6-37	600-800	Reactor Lecho Fluidizado
Chang, 1996	30-53	200-600	-
Williams et al., 1990	10	300-720	Reactor Batch
Laresgoiti et al., 2000	7-9	400-700	Reactor Autoclave
Bouvier et al., 1987	6	372-525	Reactor Retorta
Lucchesi y Maschuo, 1983	15-30	400-700	<i>Bench scale moving bed</i>
Mastral y Murillo, 2002	5-12	450-950	Reactor lecho fijo
Cunliffe y Williams, 1998	5-9	450-600	Reactor Batch
Leung y Wang, 1998.	5-23	500-1000	Reactor tubular (alta velocidad de calentamiento)

Fuente: Berrueco et al, 2005.

Por otra parte, según señala Calzadilla et al. (2005), uno de los proyectos más ambiciosos en el campo de la pirólisis de neumáticos usados se estaba llevando a cabo en Milzow (Alemania). A finales de 1999, comenzó la construcción de una planta de pirólisis de neumáticos usados, cuya fecha de puesta en marcha estaba prevista para junio de 2003. Esta planta consta de dos etapas, la primera de trituración donde se obtendrán trozos de goma de diversos tamaños (0,5-1 mm, 1-3 mm y 3-8 mm), fibras textiles y acero. En tanto, en la segunda etapa se realizará el proceso de pirólisis.

Cuando la planta se encuentre funcionando se estima que será capaz de tratar 60.000 t años⁻¹ de neumáticos usados, produciendo diversos productos, como coque pirolítico con una superficie específica de unos 50 m² g⁻¹ que se podrá usar en plantas de tratamiento de agua, carbones activos con superficies entre 500-600 m² g⁻¹ para aplicaciones de depuración de gases, y una fracción de aceite pirolítico con un poder calorífico de unos 43 MJ kg⁻¹. Además, también se producirán unos 8-12 GWh anuales de electricidad, que bien podrán ser vendidos a los suministradores locales o usados en la propia planta para la aplicación de nuevas tecnologías como la producción de hidrógeno.

4 IMPACTO AMBIENTAL DE LA GESTIÓN DE NEUMÁTICOS USADOS APLICADA EN EL MUNDO

Desde la promulgación del Código Sanitario en 1967, en Chile sólo se han dictado normas mínimas para la operación de basurales y normas sanitarias para los lugares de trabajo. No existe un cuerpo de leyes, reglamentos y normas técnicas, sistemáticas y armónicas que aborde el tema de los residuos.

Tras casi una década de tramitación, finalmente el 16 de junio de 2004 se publicó en el Diario Oficial el Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos, destinado a regular la gestión de este tipo de desechos en Chile. Esta nueva norma entrega reglas para el sector productivo en el manejo de residuos peligrosos, estableciendo las exigencias para generadores, transportistas y destinatarios.

No existe ninguna disposición que regule específicamente la gestión de los neumáticos usados, sin embargo en el Reglamento Sanitario sobre Manejo de Residuos Peligrosos se reglamentan tres alternativas para la eliminación de residuos peligrosos: relleno de seguridad, incineración y disposición final en minas subterráneas.

En el caso europeo, tres directivas han promovido la responsabilidad y transparencia en cuanto a la eliminación de neumáticos.

El mejoramiento de la información respecto a los crecimientos anuales, recolección y uso actual de los neumáticos fuera de uso, asociado con el logro del incremento de sus características beneficiosas, ha influido en la exploración de nuevos mercados.

La Directiva de Disposición de Residuos excluye la disposición de neumáticos en rellenos a partir del año 2003 y la de trozos de neumáticos en el 2006. A pesar de que no prescribe el método de eliminación, provee información acerca de la construcción y mantenimiento de rellenos, lo cual tiene implicaciones en la utilización de los materiales de neumáticos.

A comienzos del 2006 la Directiva de Vehículos Fuera de Uso empezó a exigir la remoción de los neumáticos de los vehículos destinados a destrucción para asegurar que no sean encontrados en los rellenos con otros residuos. En esta

Directiva se entregan criterios precisos indicando que se debe reciclar y recuperar el 80% del peso del vehículo para el 2006 y el 95% para el 2015.

Según el Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso 2001-2006 (PNNFU, 2001) de España los destinos y usos que se dan a los neumáticos fuera de uso en la Unión Europea son los que se indican en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Destinos de los materiales procedentes de los neumáticos fuera de uso en la UE (datos en porcentaje y también toneladas para 1998)

Destino	1992	1994	1996	1998	Toneladas
	%				
Exportación como neumático de segunda	6	8	8	11	277.490
Recauchutado	13	12	11	11	277.490
Reciclaje	5	6	11	18	454.075
Valorización energética	14	18	20	20	504.529
Vertido	62	56	50	40	1.009.056
Total	100	100	100	100	2.522.640

Los neumáticos seleccionados para reciclaje y las tecnologías utilizadas para procesarlos pueden tener importantes efectos sobre los resultados del reciclaje y el rango de aplicaciones para el cual el material será apropiado.

En la siguiente figura se muestran las tecnologías más importantes de gestión de los neumáticos usados y las áreas en la que posiblemente son utilizados los productos.

Las tecnologías parten desde los dispositivos mecánicos más simples para comprimir o cortar los neumáticos, hasta tratamientos sofisticados y complejos, mecánicos, químicos o térmicos de multi etapa.

La discusión respecto al impacto de los neumáticos y otros productos de caucho generalmente se centra en los riesgos e impactos asociados con el acopio de neumáticos, situación visualmente prominente con potenciales impactos de incendio y favorecimiento de reproducción de vectores. Sin embargo, los impactos ambientales se extienden durante todo el ciclo de vida de los productos de caucho (Figura 4.2), por lo tanto, es importante considerar todo estos impactos para asegurar que su manejo no se aproxime a la simple transferencia de ellos a las

diferentes etapas del ciclo de vida o a diferentes medios, resultando un gran impacto promedio.

	Fardo	Desfibrado	Fragmentación	Co-combustión	Gasificación	Incineración	Pirolisis
<i>Base de camino</i>							
<i>Superficie de camino</i>							
<i>Terraplenes</i>							
<i>Construcciones marinas y protección de costas</i>							
<i>Superficies de juego</i>							
<i>Recuperación de energía</i>							
<i>Producción de cemento</i>							
<i>Materia prima para utilización química</i>							
<i>Relleno de negro de carbón</i>							
<i>Carbón activado</i>							

Figura 4.1: Tecnologías de gestión de neumáticos usados

La descripción de los impactos ambientales de los neumáticos se hace en función de la potencialidad de sus impactos. Esto es porque los factores locales son críticos para la realización y significación de la potencialidad. Por ejemplo, los neumáticos contienen un rango de materiales tóxicos, pero éstos son contenidos en una matriz estable (caucho vulcanizado). Estas sustancias tóxicas son emitidas al ambiente en general de forma muy lenta y en concordancia con factores ambientales locales; la magnitud de cualquier impacto depende de la sensibilidad del ambiente y la presencia de plantas, animales y humanos que pueden ser afectados.

Los potenciales impactos de cada etapa del ciclo de vida son resumidos en la Tabla 4.2 y El rango de materiales, su fuente, aplicaciones y potenciales impactos se muestra en la

Tabla 4.3.

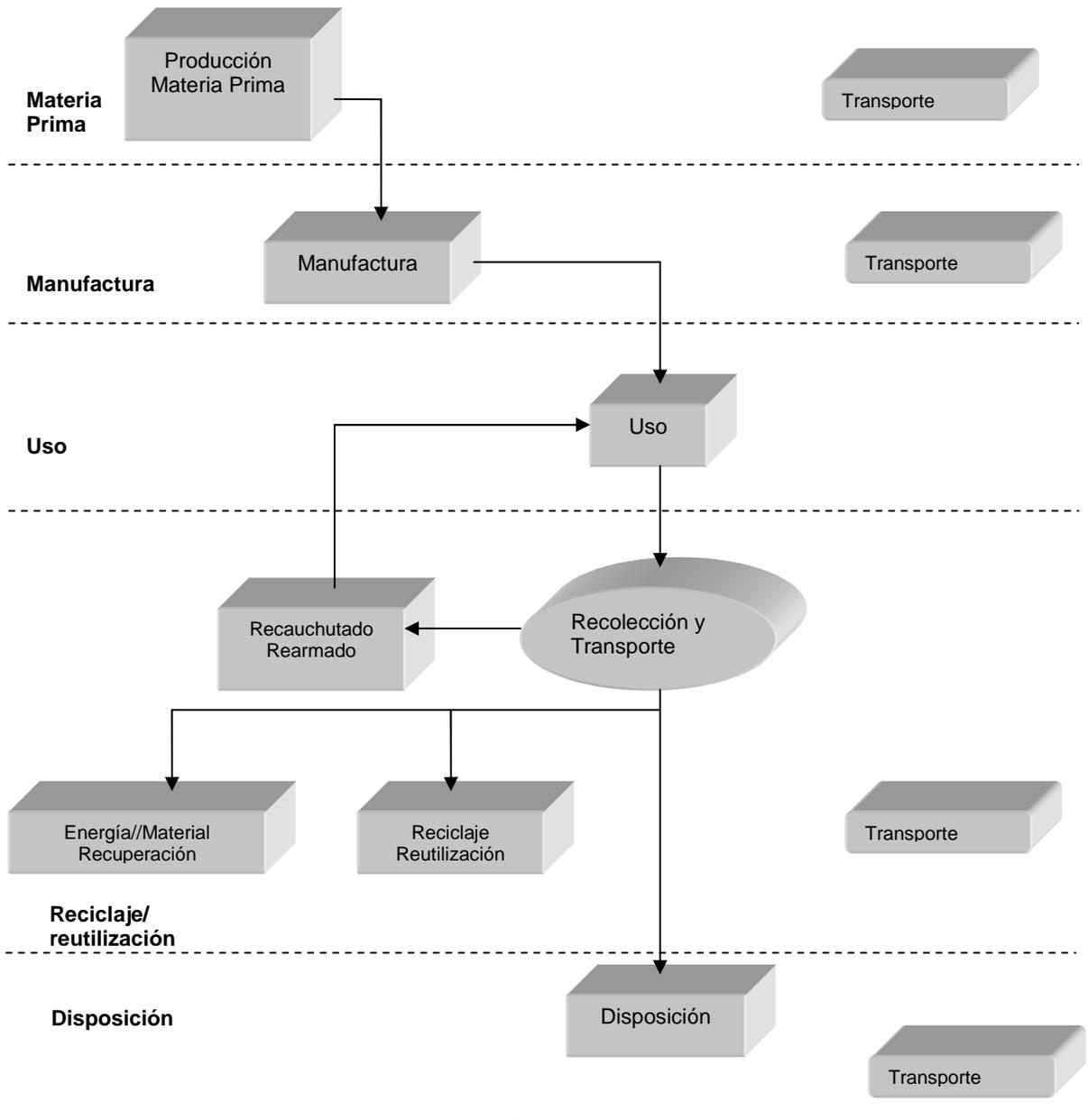


Figura 4.2: Ciclo de vida del neumático

Tabla 4.2: Resumen impactos potenciales de las diferentes etapas del ciclo de vida del neumático

Etapa de Vida	Proceso	Impacto
---------------	---------	---------

Materia Prima	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de caucho natural • Producción de caucho sintético • Acero y su fabricación • Producción de varios otros aditivos incorporados en los neumáticos • Transporte 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de recursos • Impacto en la agricultura (caucho natural) • Efecto invernadero y contaminación atmosférica por otros gases • Residuos sólidos y líquidos
Fabricación	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de componentes básicos • Construcción del neumático • Vulcanización y finalización 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de recursos • Contaminación atmosférica por gases Efecto invernadero y otros • Residuos sólidos y líquidos
Uso	<ul style="list-style-type: none"> • Uso del neumático en la aplicación para la que fue diseñada 	Los neumáticos sobre un impacto significativo en la energía de operación de los vehículos, resultando en consumo de recursos (energía) y emisiones, material particulado por desgaste y rompimiento.
Reutilización y reciclaje	<ul style="list-style-type: none"> • Corte • Molienda • Recuperación de energía/ materiales • Corte y picado del neumático completo 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de recursos • Contaminación atmosférica por gases Efecto invernadero y otros • Residuos sólidos y líquidos
Disposición	<ul style="list-style-type: none"> • Disposición en el suelo • Apilamiento no controlado • Disposición en relleno 	<ul style="list-style-type: none"> • Vectores • Impacto visual • Lixiviado hacia el ambiente receptor • Incendios • Flujo libre de gas de relleno y compuestos lixiviados
Transporte	<ul style="list-style-type: none"> • Transporte de materia prima • Transporte de nuevos neumáticos • Transporte de neumáticos usado • Transporte de residuos de neumáticos 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de recursos • Contaminación atmosférica por gases efecto invernadero y otros • Ruido

Tabla 4.3: Potenciales impactos de los materiales usados en neumáticos

Material	Fuente	Aplicación	Impacto Potencial
Caucho natural ¹	Es principalmente obtenido de la sabia del árbol <i>Hevea brasiliensis</i>	El porcentaje de caucho natural ha ido decreciendo década tras década y normalmente constituye entre el 30 al 40% del caucho total.	Pérdida de habitat en los bosques tropicales ² Impactos en las actividades de agricultura locales. Impacto del transporte. Impacto por el procesamiento y emisión de olores.
Caucho sintético	Todos los cauchos sintéticos provienen de petroquímicas	Se usa un 60 a 70%. El caucho total (sintético + natural) alcanza un 45% para camiones.	Consumo de petróleo y energía, emisiones y residuos durante la fabricación.
Talón y cables de acero incluyendo los materiales de recubrimiento y activadores. Cobre/estaño/zinc/cromo	El acero es grado Premium y se fabrica solamente en un número limitado de plantas alrededor del mundo, debido a sus altos requerimientos de calidad	El acero entrega resistencia y rigidez al neumático. En camiones alcanza un 25% en peso.	Impactos durante la producción y transporte. Lixiviación de metales durante la disposición. Materiales con dificultad en reciclaje.
Negro de carbón y sílice	Generalmente obtenidos de reservas (stock) de petróleo	Imparte durabilidad y resistencia al uso y desgaste. Corresponde a 25% en peso para camiones.	Impactos durante la producción y el transporte.
Otros reforzamientos	Predominantemente de petroquímicas	Es usado para dar resistencia y rigidez estructural, tiene un 5%.	Impactos durante la producción y el transporte.
Oxido de Zinc		Se agrega para proveer resistencia a la degradación UV, controla vulcanización y acentúa la homogenización. Corresponde un 2% para el caso de los neumáticos de los camiones.	Impacto durante la fabricación y disposición. Impacto se debe a su lixiviación y emisión desde los residuos de neumáticos.
Azufre (incluyendo compuestos)	Es utilizado para vulcanizar el caucho.	Alcanza 1% en los neumáticos de vehículos.	Impacto durante la producción. Impacto durante la combustión para la recuperación de energía.
Otros aditivos y solventes.	Los otros aditivos son usados en varios componentes para modificar la manipulación en la fabricación y las propiedades finales del producto.	Alcanza alrededor de un 8% en peso para los neumáticos de camiones	Impactos asociados con la fabricación y transporte. Emisiones durante la fabricación. Impacto asociados con el uso y la disposición de los solventes. Emisiones del uso de los neumáticos, durante el reciclaje y la disposición final.
Caucho reciclado	Recuperación de los neumáticos usados u otros productos de caucho.	Se usa en algunos casos en la manufactura de nuevos productos de caucho y materiales recauchados.	Impacto por la utilización de energía en la producción.

¹ Los neumáticos de camiones contienen proporcionalmente más caucho natural que caucho sintético (Hylands and Shulman, 2003)

² Hay 9,5 millones de hectáreas de plantación.

4.1 Agotamiento de recursos

Una de las mayores razones para reducir el volumen de neumáticos u otros productos de caucho dispuestos en rellenos, es la pérdida de recursos contenida en estos productos; además su disposición ocupa grandes espacios de suelo, el cual en muchas áreas es un recurso limitado.

Aparentemente, esto último parece no ser un problema en el Norte de Chile, donde existe mucho espacio en el desierto que rodea a las empresas mineras. Sin embargo, esto atenta contra la posibilidad de que en el futuro se puedan desarrollar otras actividades. La explotación de recursos no renovables, como son los minerales, en algún momento tendrá que terminar, y las poblaciones que han crecido en torno a esta actividad necesitarán de otras alternativas para subsistir. De otro modo, el final no será muy diferente (y probablemente peor considerando las diferencia en cantidad de habitantes) a lo sucedido con las salitreras que actualmente no son más que oficinas abandonadas.

La mayor parte de los recursos consumidos en la fabricación de neumáticos son los siguientes:

- Petróleo y otros combustibles fósiles para la producción de caucho sintético, fibras, negro de carbón y otros para la obtención de energía en la operación de fabricación, equipos y transporte.
- Suelo y habitat para la producción de caucho natural
- Hierro para la producción de acero para los cables de los neumáticos
- Zinc
- Otros minerales y sustancias orgánicas para la protección y aleación del acero y procesamiento del caucho.

Los neumáticos contribuyen sólo con una pequeña parte de todos los flujos de materia y energía asociados al transporte. Cualquier cambio en el transporte, tal como las distancias de viaje, podría reducir factores tales como el consumo de combustible, por ejemplo, y también podría proporcionar una reducción proporcional en la generación de neumáticos fuera de uso.

Debido a la variada mezcla de materiales en la fabricación del neumático y debido a los cambios químicos que sufren (vulcanización), en la práctica ninguno de éstos puede ser utilizado o recuperado como materia prima.

El acero de los neumáticos generalmente no es reutilizado porque su manipulación es difícil y está contaminado con caucho y otros agentes de recubrimiento, reduciendo su valor, aunque el acero de los neumáticos fuera de uso quemados en los hornos de cemento contribuyen a los requerimientos de hierro del cemento.

Con el objetivo de que el caucho sea reciclado para reemplazar nuevo caucho debe ser desvulcanizado, lo cual es difícil para lograr un precio competitivo y tiene altos impactos ambientales potenciales. Puesto que el caucho en neumáticos es una mezcla de caucho natural y varios cauchos sintéticos, son muy difíciles de separar, incluso desvulcanizados. Esto hace que el valor del caucho disminuya para los subsecuentes usos del caucho.

El caucho en forma de gránulos es inerte y difícilmente se adhiere a otros materiales, lo que da como resultado un deterioro en las propiedades de cualquier producto a los cuales ha sido incorporado.

4.2 Reciclaje y reuso

4.2.1 Impacto del recauchutado del neumático

El impacto del recauchutado es en alguna forma similar a los de la fabricación de neumáticos. Como ellos, involucra muchos de los mismos materiales básicos y procesos. El recauchutado es, sin embargo, un proceso más simple e involucra sólo la banda de rodadura. Nuevas bandas de rodadura o componente de caucho usado para formar bandas de rodadura se obtienen y procesan en la misma forma que en la manufactura de nuevos neumáticos. Los recursos impactados por el recauchutado se muestran en la tabla 4.4.

En la actividad minera el proceso de recauchutado es habitualmente desarrollada como parte del proceso de mantenimiento de los camiones de mina, con lo cual se logra alargar la vida de los neumáticos y disminuir la cantidad de

neumáticos generados como residuos, ya que económicamente es mucho más conveniente que la adquisición de nuevos neumáticos.

Tabla 4.4 Impacto ambiental del recauchutado

Energía y uso de materiales	Al extender la vida del neumático y al utilizar la mayor parte de la estructura y materiales originales, da como resultado una disminución en los materiales y energía utilizados en comparación con la fabricación de nuevos neumáticos.
Emisiones al aire	Las principales emisiones son compuestos orgánicos volátiles (COVs) de los solventes, agentes adhesivos y los componentes del caucho. También puede haber emisiones de olor.
Residuos sólidos	Los residuos sólidos del recauchutado son los neumáticos en desuso, caucho, bandas de rodadura y materiales componentes. El caucho removido de los neumáticos antes del recauchutado también puede ser generado como residuo.

El impacto del recauchutado debería ser comparado con los beneficios de la obtención de nuevos neumáticos. El recauchutado de un neumático consume considerablemente menos material y energía de lo que requiere un nuevo neumático, dando como resultado un menor impacto.

A pesar de que el recauchutado contribuye a que disminuya el número de neumáticos nuevos fabricados, y en consecuencia al decrecimiento del consumo de recursos, desde el punto de vista de la generación de neumáticos como residuo no permite resolver el impacto ambiental asociado a ella, si no que simplemente lo retrasa.

4.2.2 Impacto del aprovechamiento energético de los neumáticos usados de vehículo

Tal como se señala en el punto 3.3.3 hay varias alternativas que se han estudiado y aplicado en el mundo tales como incineración con recuperación de energía, gasificación, pirólisis, combustión con carbón y quema en hornos de cemento. Debido a que los neumáticos tienen un considerable poder calorífico, el tratamiento térmico de neumáticos se considera una interesante solución frente a la alternativa de disposición (Zabaniotuo et al, 2002).

Los neumáticos se usan en cualquiera de las dos formas, desfibrado o entero, dependiendo del equipo de combustión y típicamente se utilizan como reemplazo de combustibles tales como el carbón o la madera (EPA, 2004). Generalmente, es necesario reducir el tamaño de los neumáticos para acomodarlos en la mayor parte de las unidades de combustión; además se puede requerir un procesamiento físico adicional tal como la extracción del alambre.

Las opciones de recuperación de energía se pueden agrupar en (Atech Group, 2001):

- Hornos de cemento.
- Otras aplicaciones de co-combustión (fábricas de papel, instalaciones energéticas).
- Combustión directa (electricidad o vapor)
- Pirólisis

La EPA (2004) indica que existen varias ventajas en la utilización del neumático como combustible:

- El neumático produce casi la misma cantidad de energía que el petróleo y un 25% más que la producida por el carbón.
- La ceniza puede contener menos cantidad de metales pesados que algunos tipos de carbón.
- Tiene bajas emisiones de NO_x comparada con muchos carbones de Estados Unidos, particularmente los que contienen altas concentraciones de azufre.

El calor neto de un neumático varía entre 26 y 34 GJ/t (Figura 4.3) y puede alcanzar aproximadamente un 70% del poder calorífico del petróleo.

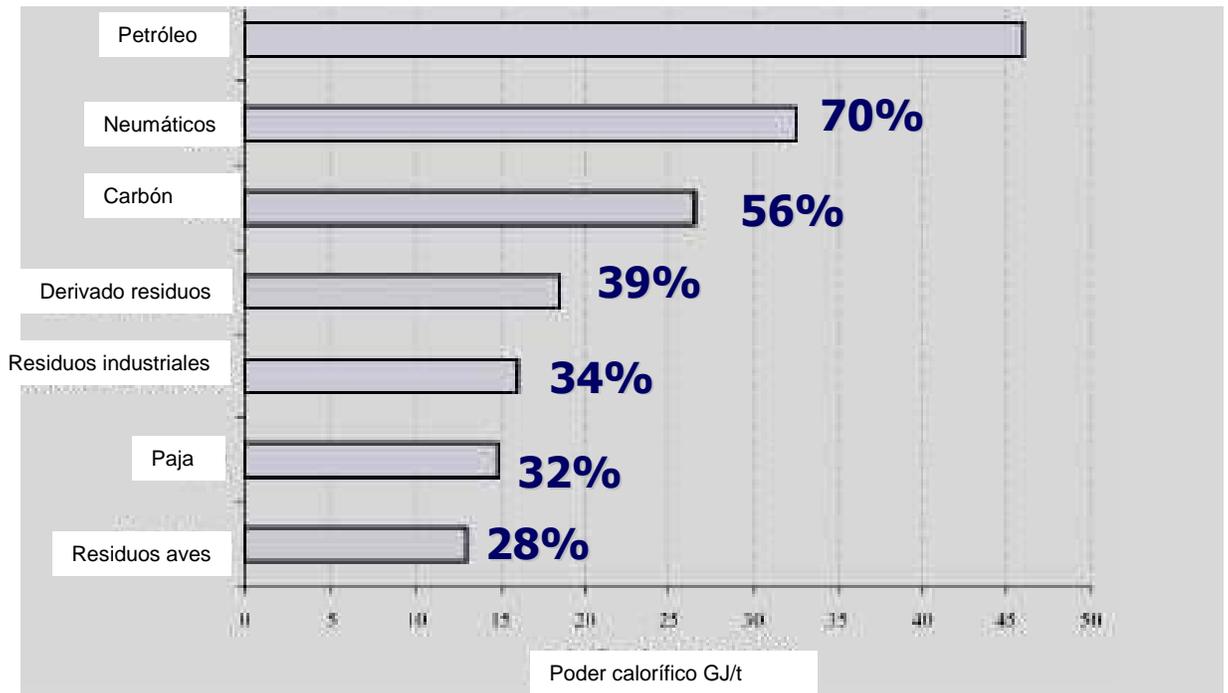


Figura 4.3: Comparación de energía entre el neumático de vehículo³ y los combustibles
(Fuente: MWH New Zeland, 2003).

Atech Group (2001) indica que los neumáticos usados, además de tener una mayor cantidad de energía que el carbón, emiten un menor coeficiente de gases efecto invernadero expresados como CO₂ equivalente (ver tabla 4.5), lo cual lo convierte en una excelente fuente de energía.

³ Cuando se habla de vehículo se refiere a los neumáticos en general, los cuales son comúnmente utilizados

Tabla 4.5: Comparación de la energía generada y la emisión de gas efecto invernadero

Combustible	Energía	Emisiones de gases efecto invernadero	
	GJ/t	kg CO ₂ /t	kgCO ₂ / GJ
Caucho triturado con la mayoría del acero retirado	32	2.391	75
Neumáticos Completos	27	2.080	77
Carbón	27	2.430	90
Lignito	10	922	95
Petróleo	46	3.220	70
Gas Natural	39	1.989	51

La quema no controlada de neumáticos produce diferentes contaminantes tales como material particulado, monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), y compuestos orgánicos volátiles. También se generan contaminantes peligrosos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), dióxidos, furanos, cloruro de hidrógeno, benceno, bifenilos policlorados (BPCs) y metales tales como arsénico, cadmio, níquel, zinc, mercurio, cromo y vanadio. Todos estas especies químicas tienen significativos efectos agudos y crónicos, dependiendo de la longitud y grado de exposición, los cuales pueden incluir irritación de la piel, ojos y mucosas, daños en el sistema respiratorio, depresión del sistema nervioso central, cáncer y efectos mutagénicos (EPA, 1997)

Otro impacto de la quema no controlada de neumáticos es que se producen líquidos y sólidos peligrosos, los cuales pueden contaminar el suelo, las aguas superficiales y subterráneas, motivo por el cual requieren de un manejo apropiado.

De acuerdo a un programa de pruebas de laboratorio, EPA(1997) comparó la quema no controlada de neumáticos usados con la combustión de distintos combustibles, llegando a establecer que la emisión de la primera es 16 veces más mutagénica que la combustión de madera residencial y es 13.000 veces más

mutagénica que la combustión eficiente de carbón. Además, en el mismo estudio, mediante la simulación de un horno rotatorio incinerador de neumáticos, se concluye que, a excepción de las emisiones de zinc, éstas no son muy diferentes a las de los combustibles convencionales a lo largo de todo el transcurso de la combustión, con un equipo bien operado y mantenido, lo cual quiere decir que tiene incorporado un buen sistema de control, tanto de la combustión como del material particulado, ejemplo precipitadores electrostáticos y filtros.

De acuerdo al análisis de lo señalado por Sharma et al. (2000) las diferencias del impacto ambiental de la incineración versus la pirólisis está asociadas a que, esta última, al ser realizada en ausencia de oxígeno (como se indica en 3.3.3) produce menores emisiones de óxidos de nitrógeno y óxido de azufre. Además la pirólisis no corresponde a un proceso de combustión y es realizado en un equipo cerrado, por lo tanto no están presentes grandes volúmenes de aire, vapor y emisiones de partículas como en el caso de la incineración.

4.3 Disposición

4.3.1 Impactos de la disposición de neumáticos en rellenos y minas

El impacto de la disposición de neumáticos está dado por la posibilidad de que salgan los compuestos contenidos en la matriz estable. En general no se han elaborado estudios donde se establezca un mayor impacto ambiental como resultado de la disposición controlada en rellenos o minas (Atech Group, 2001), por lo tanto millones de neumáticos se disponen de esa forma. Sin embargo, a diferencia del caso chileno, existen disposiciones legales dirigidas específicamente a la disposición de estos residuos en rellenos y minas. También se debe reconocer que la experiencia es limitada en cuanto a los impactos ambientales de largo plazo, es decir, 50 años o más.

Las exigencias para los rellenos de neumáticos principalmente están orientadas a la manipulación y operación, a la disposición espacial y prevención de incendios.

El principal impacto producido por la disposición de neumáticos en rellenos o minas es la gran cantidad de espacio que consumen, lo cual da como resultado que

se utilice una gran cantidad de suelo que en el futuro no podrá ser utilizado para ninguna actividad.

Este consumo de espacio se torna aún mayor para la disposición de los neumáticos de interés de este estudio, ya que su principal característica es el tamaño que poseen (Ver Figura 4.4 y Figura 4.5)

Para la disposición de neumáticos en las mineras no se exige ningún cuidado en cuanto a los riesgos de incendio, tampoco se indican volúmenes de apilado, como en el caso de las disposiciones de países desarrollados.

4.4 Otras alternativas

4.4.1 Neumáticos usados en ambientes marinos

Los neumáticos pueden ser usados como rompe olas, arrecifes artificiales, control de erosión en las riveras de los ríos. Los mayores ejemplos de construcción de arrecifes artificiales están en Estados Unidos, Colombia, Caribe, Malasia, Australia e Inglaterra (Shulman, 2003).



Figura 4.4: Disposición transitoria de neumáticos



Figura 4.5: Disposición final de neumáticos

La evaluación del impacto de los neumáticos está dividida y hay oposición internacional respecto a su uso en ambientes marinos (SHULMAN, 2003). A continuación se indican algunos de los posibles problemas.

- La percepción de que ocurre lixiviación de sus componentes químicos
- Puede ocurrir daño ambiental si los neumáticos no son apropiadamente anclados
- Si hay fallas en los arrecifes, puede costar grandes sumas de dinero para remediarlo

Respecto a las posiciones contrapuestas, una dice que se lixivian sustancias orgánicas e inorgánicas que pueden ser letales, por ejemplo, para la trucha arco iris en ciertas circunstancias (Abernethy, 1994).

La otra posición indica que aunque se pueden lixiviar metales pesados e hidrocarburos policíclicos los volúmenes por minuto y su alta dilución no constituye serias amenazas al ambiente local. Además en promedio el mar es relativamente inerte lo cual reduciría el potencial de lixiviación de los componentes químicos una vez que la estructura ha entrado en equilibrio con el medio que lo rodea (Shulman, 2003).

4.5 Comparación aprovechamiento energético versus otras alternativas

Ya analizados los antecedentes respecto a las diferentes alternativas de manejo de neumáticos usados, se puede comparar la alternativa de aprovechamiento energético con la de disposición de neumáticos usados que es la que se aplica actualmente:

Tabla 4.6: Comparación aprovechamiento energético versus otras alternativas

Alternativa	Impacto ambiental negativo	Impacto ambiental positivo
Disposición	<ul style="list-style-type: none">◆ Contaminación de suelos◆ Contaminación de aguas◆ Impacto visual◆ Potencial contaminación atmosférica	No hay
Recauchutado	<ul style="list-style-type: none">◆ Contaminación de suelos◆ Contaminación atmosférica◆ Consumo de recursos	Retraso en el consumo de recursos
Aprovechamiento energético	<ul style="list-style-type: none">◆ Contaminación atmosférica (depende del control instalado)	Disminución del consumo de recursos Eliminación de residuos y su impacto

No cabe duda, que el aprovechamiento energético tiene un menor impacto ambiental que las alternativas analizadas en el presente estudio, y principalmente se debe considerar su impacto ambiental positivo por el hecho de que el uso de los neumáticos usados (incluyendo recauchutados) como combustible alternativo, permite evitar el consumo de combustibles fósiles y eliminar el neumático usado como residuo.

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materiales

5.1.1 Neumáticos usados de la gran minería

Existen diferentes tipos de neumáticos utilizados en la gran minería, los de mayor tamaño corresponden a los camiones que normalmente pesan entre 2 y 3 toneladas, aunque ya se encuentra en el mercado un neumático que pesa 4 toneladas, el cual ya está siendo utilizado en algunas mineras del Norte Grande. Los neumáticos de cargadores, en tanto, varían desde 1 a 2 toneladas de peso.

En cuanto a la estructura se utilizan principalmente dos tipos, uno con mallas de acero que es el más usado y otro con nylon. Ver Figura 5.1 y 5.2.



Figura 5.1: Neumático reforzado con mallas de acero⁴

⁴ Gentileza Minera El Tesoro y Empresa Bailac.



Figura 5.2: Neumático con Mallas de Nylon.

El material de neumático utilizado en este estudio fue facilitado por una empresa minera ubicada en la II Región de Antofagasta, y pertenece al neumático usado más típico de camiones de gran tonelaje, es decir con mallas de acero, del cual fue retirado un trozo sin metal mediante herramientas manuales cortantes y fue preparado según se explica en el punto 5.2.2.

5.1.2 Equipos

La instalación experimental en la que se han llevado a cabo los experimentos de pirólisis de neumáticos consta de las siguientes partes:

- ❖ Reactor de dos etapas en serie con su sistema de control de la temperatura y de alimentación de gas (Figura 5.3)
- ❖ Sistema de condensación de la fase líquida (Figura 5.4)
- ❖ Sistema de recepción de la fase gaseosa (Figura 5.5)
- ❖ Cromatógrafo (Figura 5.6)

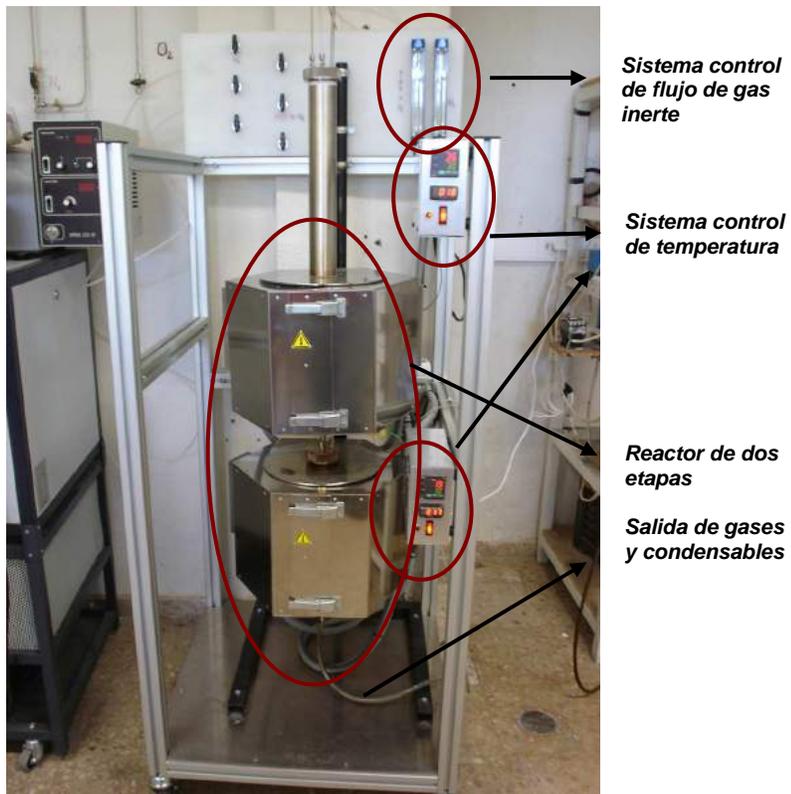


Figura 5.3: Reactor

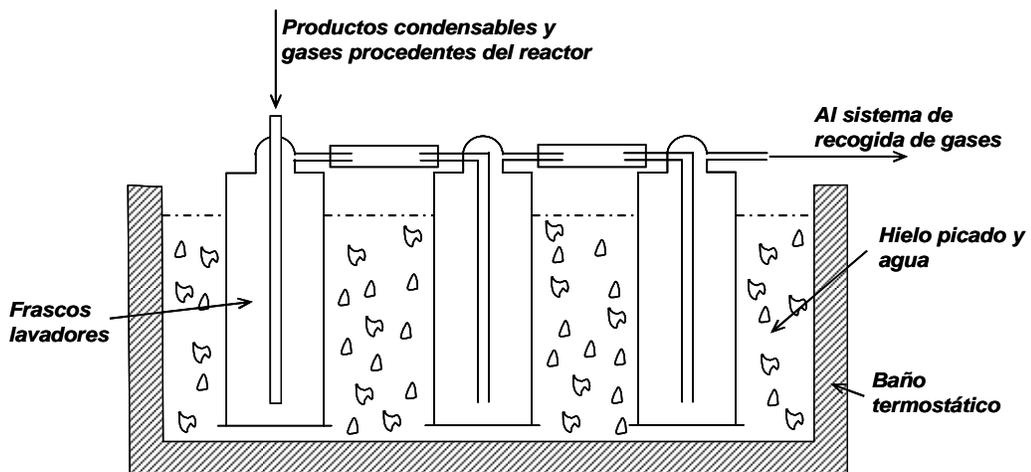


Figura 5.4: Sistema de condensación y recogida de alquitranes



Figura 5.5. Toma de muestras gaseosas



Figura 5.6. Cromatógrafo para el análisis de la fase gaseosa

5.1.2.1 Reactores

Se han utilizado dos sistemas de reacción. El primer sistema estaba constituido por dos reactores cilíndricos de acero inoxidable conectados en serie, provistos de sistema de control de temperatura, sistema de control de flujo de gas de arrastre y de un sistema de sujeción de la cestilla contenedora de la muestra. Además de estos accesorios, la segunda de las unidades conectadas en serie posee en su parte inferior un orificio para la salida de gases y productos condensables.

El segundo sistema de reacción consistía en un equipo termogravimétrico, constituido por una termobalanza modelo SETARAM TGA, que permite un registro continuo de los datos masa/temperatura/tiempo y en el que se puede llevar a cabo un estudio cinético preciso del proceso de pirólisis

5.1.2.2 Sistema de calefacción y control de la temperatura

El sistema de calefacción consta de dos hornos, que exteriormente presentan un contorno hexagonal mientras que interiormente son cilíndricos, en cuyo seno están instalados los reactores (figura 5.3.). Estos hornos están contruidos en material cerámico, con sus resistencias pertinentes y forrados en chapa, alcanzando temperaturas de hasta 1.200 °C.

Los hornos presentan una abertura lateral por donde se introducen sendos termopares conectados a un regulador que, en función de la señal procedente del termopar y de la regulación programada, puede variar el suministro de potencia al horno. El control de temperatura se realiza ajustando los parámetros del regulador para mantener una temperatura constante, según las exigencias de cada reacción, durante el tiempo deseado, con un error de ± 5 °C.

5.1.2.3 Sistema de control de alimentación de gas

El gas de arrastre utilizado como agente inerte en los procesos de pirólisis fue N₂. Este gas, almacenado a presión, procede de una botella de acero provista de un manorreductor. Alimenta al reactor a través de una entrada situada en la parte superior de la primera de las unidades conectadas en serie. Para la regulación del caudal de N₂, la instalación cuenta con un rotámetro, tal como se muestra en la figura 5.3.

5.1.2.4 Sistema de condensación y recogida de alquitranes

El objetivo de este sistema es garantizar que los productos condensables, los cuales están constituidos por una fase orgánica de alquitranes y una fase acuosa, se queden retenidos en los frascos condensadores, de tal manera que los gases

impulsados por la corriente de nitrógeno sean conducidos al sistema de recolección de gases.

El sistema de condensación consiste en un baño termostático, con hielo y agua, en el que se introducen tres frascos lavadores dispuestos en serie, de forma que el producto fluido de la pirólisis tenga un recorrido suficiente para ser enfriado y queden retenidos todos los condensables. Este sistema está situado, como se ha indicado, a la salida de la segunda de las unidades conectadas en serie. De la misma saldrán arrastrados, mediante N_2 , los productos resultantes de la descomposición pirolítica. En la Figura 5.4 se muestra una figura del sistema.

5.1.2.5 Sistema de recolección de muestras gaseosas

Los gases provenientes del proceso pirolítico son conducidos por medio de un tubo de goma hasta un conjunto de 14 unidades de toma muestras, que cuentan con una llave de entrada y de salida y un septum en la parte central. Este último permite que mediante el uso de una jeringa se extraigan las muestras gaseosas para su análisis mediante cromatografía de gases. En la Figura 5.5 se muestra un esquema del sistema.

5.1.2.6 Cromatógrafo

El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases KONIC modelo HRGC-4000 A provisto de dos detectores de conductividad térmica y dos canales de inyección. El canal A está conectado a una columna Carboxen 1000 60/80 y el canal B a una columna Porapak Q 100/120, ambas de 3 m. de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro. El equipo se completa con un ordenador conectado en línea que permite registrar el cromatograma y calcular el área de cada uno de los máximos cromatográficos. Los gases utilizados como portadores en el análisis cromatográfico fueron nitrógeno y helio.

. En la Figura 5.6 se muestra una foto del equipo.

5.2 Metodología

5.2.1 Instalación Experimental

El esquema general de la instalación experimental se muestra en la siguiente Figura 5.7.

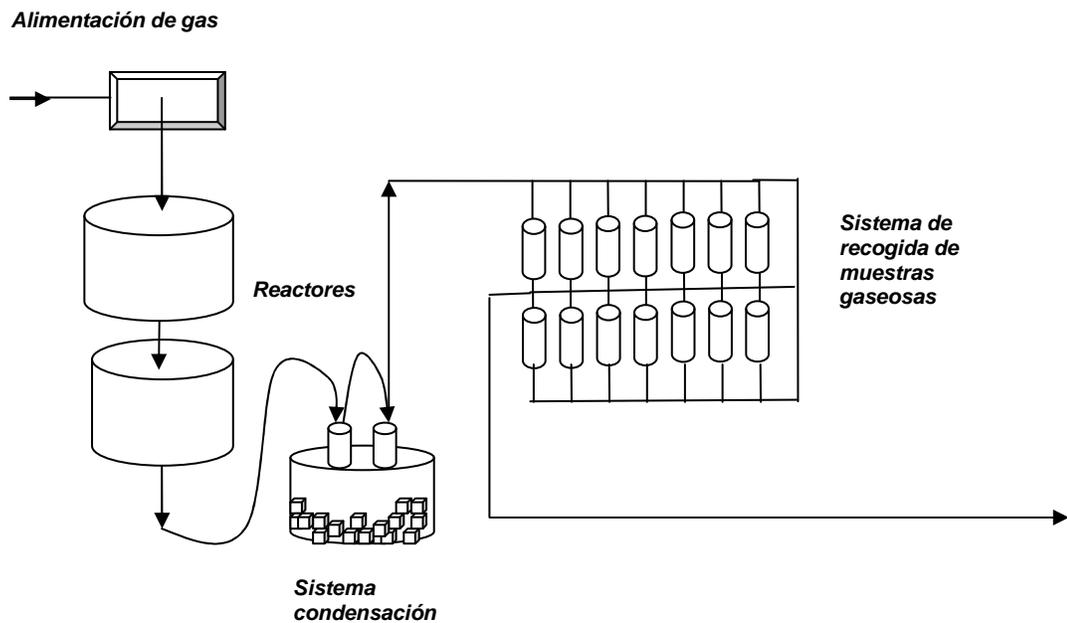


Figura 5.7: Esquema general de la instalación experimental

El caudal de alimentación del nitrógeno hacia el reactor fue regulado a través de un rotámetro. El rotámetro se calibra determinando el caudal de paso efectivo, Q_v , en un medidor volumétrico de gas para cada lectura de la escala del rotámetro, L. La relación entre ambas variables conduce a la siguiente ecuación, en la que Q_v está expresado en ml min^{-1}

$$Q_v = 3,586L$$

5.2.2 Preparación de materia prima

El caucho proveniente de neumáticos usados por camiones de la minería del cobre de Chile, fue triturado y tamizado, obteniendo los siguientes tamaños de partículas:

$$0,63 < \varnothing < 1 \text{ mm}$$

$$1 < \varnothing < 1,6 \text{ mm}$$

$$1,6 < \varnothing < 2 \text{ mm}$$

$$2 < \varnothing < 2,5 \text{ mm}$$

Este material no contenía restos de metal, ya que fue retirado del neumático usado, de tal manera de que no lo contuviera, tal como se indica en 5.1.1.

5.2.3 Experimento de pirólisis

En total se hicieron 14 experimentos para cuatro series de análisis considerando tres tamaños de partículas (0,63 a 1 mm, 1 a 1,6 mm, 1,6 a 2 y 2 a 2,5 mm), tres flujos de gas de arrastre N_2 (100, 150 y 200 $cm^3 min^{-1}$), cuatro masas iniciales (2,5, 5,0, 7,5 y 10 g) y cinco temperaturas en ambos reactores (525, 650, 750, 850 y 925°C).

Las operaciones realizadas durante cada una de los experimentos fueron las siguientes:

1. Una vez que la muestra fue pesada e introducida al reactor, se abre el flujo de nitrógeno y se programa la temperatura deseada.
2. El gas portador con los gases generados se dejan pasar por la primera unidad del sistema de recolección de gases, cerrándola y abriendo simultáneamente la siguiente unidad hasta el tiempo planificado. Esta operación se repite sucesivamente para cada muestra hasta completar el tiempo total del experimento.
3. Una vez completado el tiempo total del experimento se pesan los residuos sólidos. Lo mismo se hace para la fase líquida condensada.

5.2.3.1 Análisis inmediato

El análisis inmediato consiste en la determinación de humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas de muestras según normas estandarizadas. En el presente

estudio se aplicaron las normas UNE 32.001, UNE 32.019 y UNE 32.004. de acuerdo con las mismas la humedad se determina por diferencias de pesadas, una vez se ha secado la muestra en una estufa a 110 °C; la materia volátil se determina de igual forma después de calentar la muestra a 900 °C en un crisol normalizado tapado; las cenizas se determinan provocando la combustión de la muestra en contacto con el aire en un horno que alcanza la temperatura de 815 °C. Finalmente, el carbono fijo se determina por diferencia de las anteriores con la masa inicial de la muestra, expresando todos los valores en tanto por ciento (normalmente los resultados se dan sobre base seca, dado la variabilidad del contenido en humedad).

5.2.3.2 Poder calorífico superior (PCS)

El poder calorífico superior es la energía que se desprende en la combustión de una determinada cantidad de muestra en condiciones tales que el agua formada quede en estado líquido. El poder calorífico superior se determinó mediante una bomba calorimétrica modelo PARR 1351, siguiendo la norma ISO 1928.

5.2.3.3 Análisis de gases

Los gases analizados fueron: hidrógeno (H_2), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), acetileno (C_2H_2) y nitrógeno (N_2). Para ello, previamente se procede al calibrado cromatográfico de cada gas, inyectando volúmenes conocidos de cada uno de ellos y determinando el área bajo el correspondiente punto cromatográfico. Un ajuste por mínimos cuadrados del volumen inyectado frente al área proporciona, finalmente, la ecuación de calibrado para cada gas.

En la Tabla 5.1 se indican las condiciones cromatográficas empleadas y en la Figura 5.8 pueden apreciarse las rectas de calibración obtenidas para cada gas. El ajuste por mínimos cuadrados de las rectas anteriores proporciona las ecuaciones [5.1] a [5.6], donde V es el volumen de cada gas y A es el área bajo cada punto cromatográfico correspondiente:

$$V_{\text{hidrógeno}} = 4,853 \cdot 10^{-7} \cdot A_{\text{hidrógeno}} \quad R^2 = 0,999 \quad [5.1]$$

$$V_{\text{nitrógeno}} = 1,309 \cdot 10^{-7} \cdot A_{\text{nitrógeno}} \quad R^2 = 0,999 \quad [5.2]$$

$$V_{\text{monóxido}} = 4,853 \cdot 10^{-7} \cdot A_{\text{monóxido}} \quad R^2 = 0,999 \quad [5.3]$$

$$V_{\text{metano}} = 1,533 \cdot 10^{-7} \cdot A_{\text{metano}} \quad R^2 = 0,999 \quad [5.4]$$

$$V_{\text{dióxido}} = 1,097 \cdot 10^{-7} \cdot A_{\text{dióxido}} \quad R^2 = 0,999 \quad [5.5]$$

$$V_{\text{acetileno}} = 1,000 \cdot 10^{-7} \cdot A_{\text{acetileno}} \quad R^2 = 0,999 \quad [5.6]$$

Tabla 5.1: Condiciones cromatográficas.

Gas	H₂	N₂	CO	CO₂	CH₄	C₂H₂
Canal	B	A	A	A	A	A
Portador	N ₂	He	He	He	He	He
Temperatura Columna (°C)	50	140	140	140	140	140
Temperatura Inyector (°C)	75	75	75	75	75	75
Temperatura Detector (°C)	150	150	150	150	150	150
Caudal canal (cm³ · min⁻¹)	20	30	30	30	30	30
Atenuación	8	0	0	0	0	0
Filamento	5	7	7	7	7	7
Polaridad	-	+	+	+	+	+

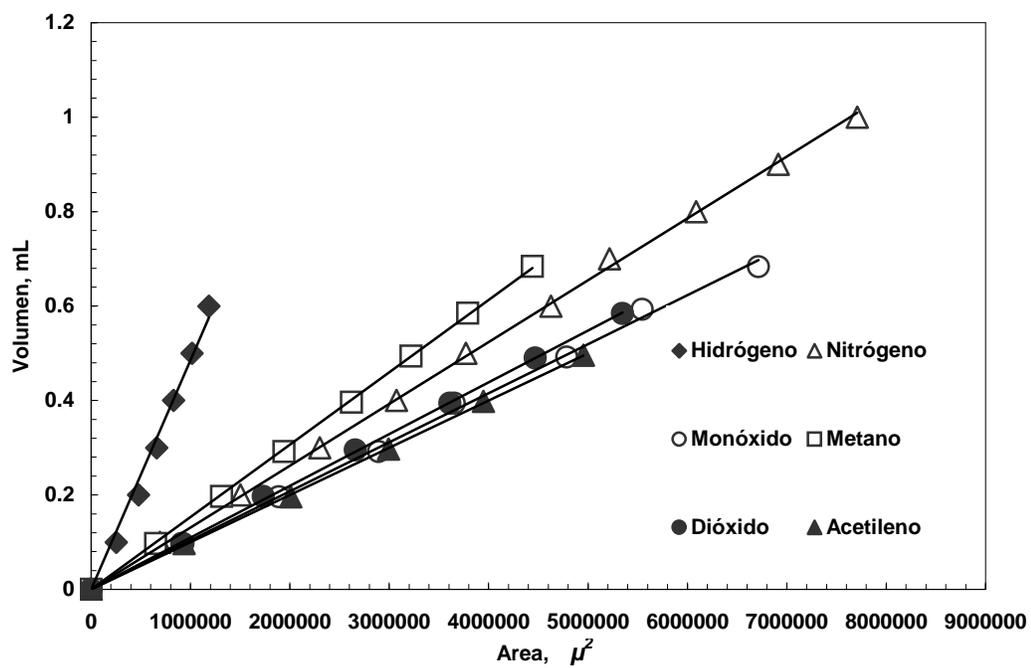


Figura 5.8 Rectas de calibración cromatográfica.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La materia prima utilizada en el presente estudio está constituida por una muestra de neumático triturada sin metal, procedentes de un neumático usado de camión de gran tonelaje que se utiliza en la industria minera de Chile. Su aprovechamiento se ha llevado a cabo a través de pirólisis en dos etapas, con un sistema de reacción constituido por dos reactores conectados en serie. En el primer reactor se piroliza el caucho, de tal forma que los gases y líquidos efluentes del mismo se craqueen en la segunda unidad maximizando la producción de gases y minimizando la de líquidos y alquitrans. Las variables de operación estudiadas fueron la masa inicial de materia prima (2,5 a 10 g), el tamaño de partícula (0,63 a 2,5 mm de diámetro), el caudal de N₂ (100-200 cm³min⁻¹) y la temperatura en ambos reactores (525, 650, 750, 850 y 925°C). A continuación se analiza la influencia de estas variables sobre los parámetros más característicos del proceso. Posteriormente, se hace un estudio cinético basado en la generación de gases y en los datos obtenidos como resultado de las mediciones realizadas en los experimentos.

6.1 Caracterización neumático de la gran minería utilizado

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados correspondientes al análisis elemental, análisis inmediato y poder calorífico superior del material utilizado. Se observa un poder calorífico mayor en comparación con el neumático de vehículo, carbón y otros combustibles, tal como se señala en el punto 4.2 (Figura 4.3 y

Tabla 4.5); además se observa un alto porcentaje de volátiles, baja humedad, bajo porcentaje de nitrógeno y azufre, lo que respalda lo indicado en el marco teórico, respecto a su idoneidad para el aprovechamiento energético.

Tabla 6.1: Caracterización neumático de gran minería utilizado como materia prima

Análisis elemental (%)		Análisis inmediato (%)		PCS MJ kg ⁻¹
C	87,1	Carbono Fijo	32,65	38,5
H	8,0	Volátiles	61,38	
N	0,4	Cenizas	4,88	
S	1,5	Humedad	1,09	
O	1,2			
(Cenizas)	1,8			

6.2 Rendimiento de las fases

En la Tabla 6.2 se muestran los rendimientos de las distintas fases para las cuatro series de experimentos llevadas a cabo.

Tabla 6.2. Influencia de las variables de operación sobre el rendimiento de las distintas fases

Masa, g	Variables de Operación			Rendimiento de las fases, %		
	TP ⁵ , mm	Q _{N₂} , mL/min	T, °C	Sólida	Líquida	Gaseosa
2,5	1-1,6	150	750	36,4	20,4	43,2
5,0	1-1,6	150	750	38,0	21,4	40,6
7,5	1-1,6	150	750	38,1	23,3	38,6
10,0	1-1,6	150	750	38,4	23,6	38,0
7,5	0,63-1	150	750	37,3	19,3	43,0
7,5	1-1,6	150	750	38,1	23,3	38,6
7,5	1,6-2	150	750	38,3	20,0	41,7
7,5	2-2,5	150	750	38,9	19,7	41,4
7,5	1-1,6	150	525	39,7	27,6	32,7
7,5	1-1,6	150	650	38,5	25,0	36,5
7,5	1-1,6	150	750	38,1	23,3	38,6
7,5	1-1,6	150	850	37,8	21,9	40,3
7,5	1-1,6	150	925	37,2	20,1	42,7
7,5	1-1,6	100	750	37,1	14,9	48,0
7,5	1-1,6	150	750	38,1	23,3	38,6
7,5	1-1,6	200	750	39,5	26,6	33,9

⁵ TP: Tamaño de partícula

Para las masas iniciales utilizadas, su aumento implica un descenso en el orden de un 2-0,6% para el rendimiento de la fase gaseosa y un incremento del orden del 1-0,3% para la fase líquida y de 2-0,4% para la fase sólida. La explicación para esto, es que si se considera la muestra como una macropartícula, cuanto mayor es la masa, se produce un mayor gradiente de temperatura, ya que se producen diferencias de temperatura entre las diferentes partículas de material y, en consecuencia, la descomposición de las mismas tendría lugar en diferentes condiciones dando lugar a una distribución diferente de productos. En principio pues, debería esperarse, como así sucede, un incremento en el rendimiento de la fase sólida (que está favorecido por temperaturas progresivamente más pequeñas) y un incremento en la fase líquida, ya que el craqueo de éstos estaría desfavorecido a medida que la temperatura desciende. Como resultado se tiene una disminución del rendimiento de la fase gaseosa, que es tanto más pequeño cuanto mayor es la masa inicial. En todo caso hay que indicar que las diferencias son del orden del 2 al 0,4%.

El tamaño de partícula estudiado no permite establecer su influencia, ya que no se encontró una tendencia definida. Con esto se confirma que las partículas en conjunto se comportan como una macropartícula dentro del lecho y, por tanto, el tamaño individual de las mismas, para el rango analizado, no introduce ninguna variabilidad.

La temperatura origina un descenso en el rendimiento de la fase líquida y consecuentemente un aumento de la fase gaseosa. Por el contrario, la fase sólida sufre una variación menor al 1%. Así pues, la temperatura favorece claramente el craqueo de los líquidos y con ello la formación de gases. Estos resultados, particularmente en lo que se refiere a la generación de sólidos, confirman los obtenidos en trabajos previos (González et al, 2001) en el sentido de que temperaturas superiores a 500 °C no modifican el rendimiento de la fase sólida. Así, a medida que aumenta la temperatura la generación de sólidos se hace insensible a la misma.

Finalmente, el caudal del gas de arrastre incide en incrementar el rendimiento de la fase líquida y en disminuir el de la fase gaseosa. Los sólidos apenas sufren

incidencia. Un importante aspecto de la pirólisis en general, es la interacción entre los vapores calientes que escapan de la matriz sólida sometida a descomposición y el carbón que se está formando. Estas interacciones implican reacciones exotérmicas que conducen a la formación de más fase sólida, es decir más carbón (char). Estos efectos son minimizados empleando condiciones experimentales que conduzcan a la rápida evacuación de los vapores citados, por ejemplo usando vacío o una alta velocidad de flujo del gas de arrastre. Así entonces, el flujo de nitrógeno afecta al tiempo de residencia de los vapores producidos en la pirólisis y, en consecuencia, una alta velocidad de flujo sirve para expulsar rápidamente los vapores pirolíticos de la zona de reacción y minimizar las reacciones de craqueo o formación de carbones (Beaumont y Schwob, 1984). Los resultados obtenidos confirman estas ideas. Efectivamente, al aumentar el caudal de nitrógeno aumenta el rendimiento de la fase líquida ya que los vapores permanecen menos tiempo en el reactor y por tanto se craquean menos. Como consecuencia, la formación de fase gaseosa disminuye.

6.3 Análisis inmediato y PCS de los carbones formados

En la Tabla 6.3 se muestran los resultados de análisis inmediato y los valores del PCS para los carbones obtenidos para las cuatro series de experimentos efectuadas. Se observa, que la masa inicial de materia prima, el tamaño de partícula y el caudal de nitrógeno no tienen influencia sobre los parámetros anteriormente mencionados. Por el contrario, aunque en porcentajes no superiores al 1%, la temperatura da lugar a un progresivo aumento del contenido en carbono fijo y a una disminución en el de volátiles a medida que aumenta la misma. Paralelamente, las cenizas también sufren un lógico incremento como consecuencia de la concentración en carbono fijo y disminución de volátiles. Estas tendencias son semejantes a las obtenidas en pirólisis de residuos biomásicos, pero en porcentajes inferiores. Por otro lado, llama la atención el alto contenido en carbono fijo si se comparan con los residuos mencionados (Encinar et al, 1996, 1997b).

Tabla 6.3. Análisis inmediato y PCS de los carbones formados. Influencia de las variables de operación

Variables de Operación				Análisis inmediato y PCS			
Masa, g	TP ⁶ , mm	Q _{N2} , mL/min	T, °C	Carbono Fijo, %	Materia Volátil, %	Cenizas, %	PCS, MJ/kg
2,5	1-1,6	150	750	92,5	1,62	5,88	32,54
5,0	1-1,6	150	750	92,3	1,71	5,99	31,65
7,5	1-1,6	150	750	91,9	1,85	6,25	32,05
10,0	1-1,6	150	750	91,8	1,87	6,33	31,89
7,5	0,63-1	150	750	92,4	1,86	5,74	32,10
7,5	1-1,6	150	750	91,9	1,85	6,25	32,05
7,5	1,6-2	150	750	92,1	1,79	6,11	31,73
7,5	2-2,5	150	750	92,6	1,82	5,58	31,95
7,5	1-1,6	150	525	89,3	5,27	5,43	30,60
7,5	1-1,6	150	650	90,7	3,62	5,68	31,50
7,5	1-1,6	150	750	91,9	1,85	6,25	32,05
7,5	1-1,6	150	850	92,1	1,60	6,30	32,60
7,5	1-1,6	150	925	93,1	0,55	6,35	33,10
7,5	1-1,6	100	750	91,8	1,92	6,28	31,90
7,5	1-1,6	150	750	91,9	1,85	6,25	32,05
7,5	1-1,6	200	750	92,0	1,90	6,10	31,90

El PCS de los carbones no presenta variaciones mayores a 1 MJ/kg lo cual se relaciona con la variabilidad de el carbono fijo, materia volátil y ceniza. En el caso de la temperatura se observa un incremento del PCS como consecuencia del aumento que experimenta el contenido en carbono fijo. En todo caso, las diferencias son pequeñas, poniendo de manifiesto que a temperaturas bajas (500-600°C) prácticamente se eliminan todos los volátiles. Por tanto, desde el punto de vista del residuo carbonoso, la temperatura óptima del proceso de pirólisis tendría que ser próxima a 500°C, pues al aumentar la temperatura el gasto energético no compensaría la escasa mejora en las características del residuo carbonoso final obtenido.

El alto contenido en carbono fijo y el bajo contenido en materia volátil de estos carbones, los hacen muy adecuados para la fabricación de briquetas de uso doméstico. De acuerdo con las normas estándar francesa (AFNOR, 1984) y belga

⁶ TP: Tamaño de partícula

(IBN, 1984), el contenido de carbono fijo antes de la aglomeración del residuo para la fabricación de briquetas no debe ser inferior a $76 \pm 3\%$ y $69 \pm 3\%$ en peso para las categorías A y B, respectivamente, estos valores son del orden de un 20% inferiores a los obtenidos con el proceso estudiado.

6.4 Generación de gases

Los principales gases generados en el proceso fueron H_2 , CO , CO_2 y CH_4 ; además pequeñas cantidades de acetileno y otros hidrocarburos ligeros tipo C_2 y C_3 que no pudieron ser determinados en forma cuantitativa.

En la figura 6.1 se muestra la evolución de la concentración de metano en los experimentos en los que se varió la temperatura. Se observa, que la influencia de la temperatura es positiva, de forma que al aumentar la misma se produce un incremento en la concentración máxima del gas y un desplazamiento del máximo hacia menores tiempos de reacción. También se aprecia el aumento del número total de moles generados.

La figura 6.2 muestra el número total de moles de metano generados frente al tiempo de reacción para los experimentos a diferentes temperaturas. La evolución de las curvas es similar en todos los casos. Se produce un incremento con el tiempo que se hace asintótico en la medida que el residuo se está agotando. Obviamente, como era de esperar, el número de moles acumulados crece con la temperatura del experimento. Las tendencias comentadas para el metano son similares a las que se producen en los demás gases (Ver Anexo A).

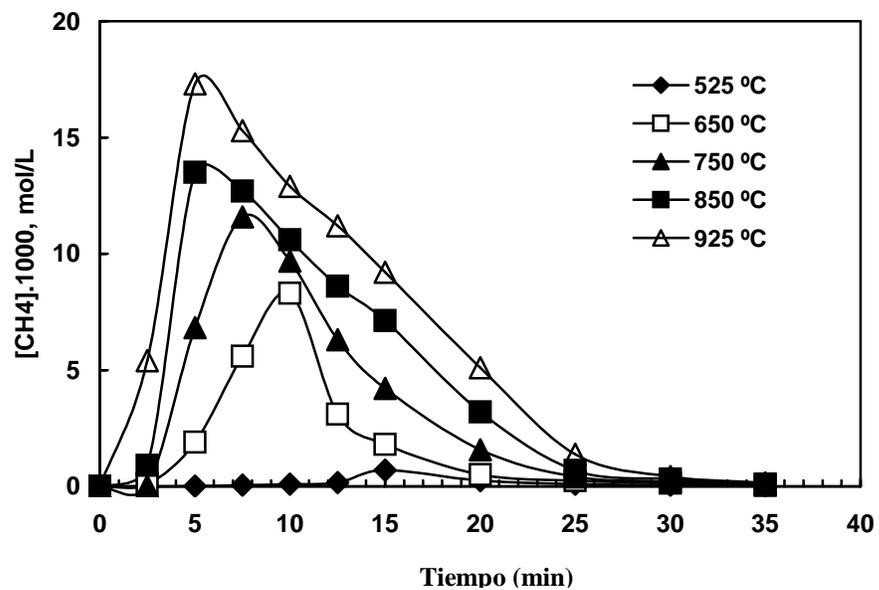


Figura 6.1. Evolución de la concentración de metano. Influencia de la temperatura

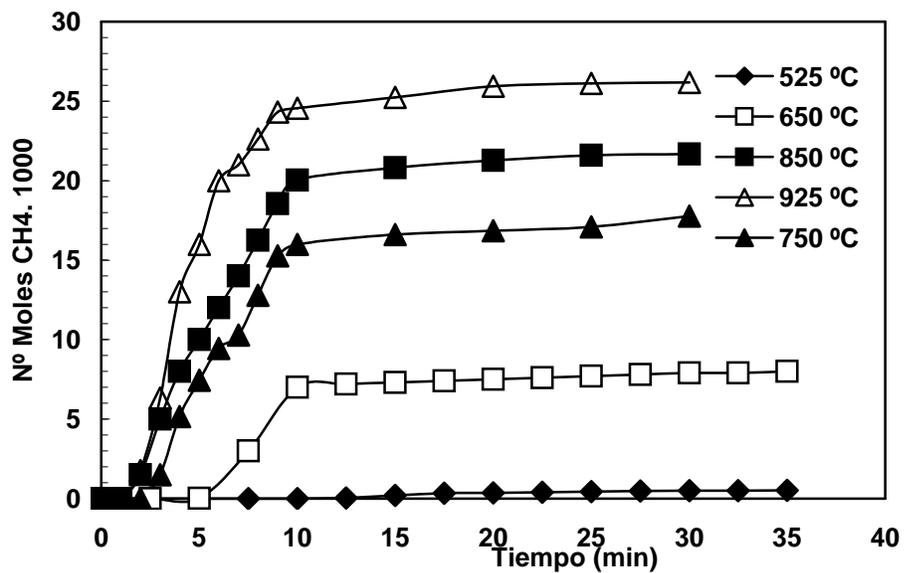


Figura 6.2. Moles acumulados de CH_4 a lo largo del tiempo. Influencia de la temperatura

El número total de moles generados se ha determinado evaluando la integral de la ecuación [6.1], donde, F es el caudal volumétrico total, C la concentración del gas y t el tiempo de reacción.

$$\int_0^t F.C.dt \quad [6.1]$$

Procediendo de idéntica forma para todos los experimentos realizados, es posible determinar el total de moles de gases generados en cada uno de ellos, y considerando el calor de combustión de los gases también es posible determinar el poder calorífico de los mismos. Se ha optado por determinar el PCS, es decir, se ha considerado que el agua formada en el proceso de combustión queda en estado líquido. Por otro lado, la base de cálculo tomada ha sido un kilogramo de materia prima. Así pues los valores que se muestran en la Tabla 6.4 representan la energía que se podría obtener a partir de los gases generados por un kilogramo de neumático. Es posible que el valor real del PCS sea superior ya que al poder calorífico de hidrógeno, metano y monóxido de carbono habría que añadir el de los otros hidrocarburos ligeros, como el acetileno, detectados cualitativamente pero no cuantificados.

Como se observa, la masa inicial de residuo no ejerce una influencia muy significativa, salvo en el experimento efectuado con 10 g de masa inicial. En los otros tres experimentos los gases obtenidos, su composición y el poder calorífico de los mismos es muy similar. En el último de los experimentos, salvo errores experimentales, la cantidad de gases generados es inferior a todo el resto. Este hecho sugiere que al aumentar la masa inicial de partícula es posible que surjan problemas relacionados con la transferencia de masa y/o calor que afecten al proceso de pirólisis. Por otro lado, estos resultados están en consonancia con los mostrados en la Tabla 6.2, en la cual, como ya se comentó, se observa que el rendimiento de la fase gaseosa disminuye a medida que aumenta la masa inicial de materia prima.

El tamaño de partícula, salvo en el experimento llevado a cabo con partículas de diámetro comprendido entre 2 y 2,5 mm, no parece ejercer ninguna influencia

sobre la generación de la fase gaseosa y el PCS es muy similar en todos los casos. En cambio, en dicho rango de tamaño partículas, el poder calorífico sufre un incremento de aproximadamente 70% que está motivado por el aumento en la producción de metano (62%). En principio no hay una razón objetiva que explique lo anterior, salvo que pudiese tratarse de posibles errores por efecto de borde.

Tabla 6.4. Producción de gases y PCS de los mismos. Influencia de las variables de operación

<i>Variables de Operación</i>				<i>Producción de gases, mol/kg de neumático</i>				<i>PCS, MJ/kg de neumático</i>
<i>Masa, g</i>	<i>TP⁷, mm</i>	<i>Q_{N₂}, mL/min</i>	<i>T, °C</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>CO₂</i>	
2,5	1-1,6	150	750	1,42	0,28	2,57	0,24	2,77
5,0	1-1,6	150	750	1,98	0,25	2,50	0,29	2,86
7,5	1-1,6	150	750	2,37	0,16	2,37	0,21	2,83
10,0	1-1,6	150	750	1,06	0,08	1,95	0,05	2,06
7,5	0,63-1	150	750	2,18	0,18	2,52	0,14	2,91
7,5	1-1,6	150	750	2,37	0,16	2,37	0,21	2,83
7,5	1,6-2	150	750	1,91	0,23	2,25	0,44	2,61
7,5	2-2,5	150	750	2,40	0,25	3,58	0,71	3,94
7,5	1-1,6	150	525	0,15	0,001	0,07	0,036	0,11
7,5	1-1,6	150	650	1,30	0,12	1,07	0,14	1,36
7,5	1-1,6	150	750	2,37	0,16	2,37	0,21	2,83
7,5	1-1,6	150	850	4,56	0,20	2,89	0,35	3,93
7,5	1-1,6	150	925	7,02	0,39	3,49	0,54	5,21
7,5	1-1,6	100	750	3,19	0,27	2,37	0,74	3,10
7,5	1-1,6	150	750	2,37	0,16	2,37	0,21	2,83
7,5	1-1,6	200	750	2,04	0,14	1,92	0,16	2,33

La variable que sin duda ejerce más influencia sobre la generación de la fase gaseosa, como ha podido comprobarse en las Figura 6.1 y Figura 6.2, es sin duda la temperatura. En la Tabla 6.4 claramente se observa que al aumentar la temperatura, aumenta el PCS y también la generación de gases. Aunque, en general, la producción de todos los gases aumenta, el crecimiento es más abrupto en el caso de hidrógeno y metano, que son los gases que más contribuyen al valor final del poder calorífico.

Finalmente, el caudal de nitrógeno da lugar a un descenso de la producción de gases y, con ello, a una disminución del PCS. En cierto modo esto es una consecuencia de lo ya comentado al estudiar la Tabla 6.2. Efectivamente, como se

⁷ TP: Tamaño de partícula

puso de manifiesto, al aumentar el caudal de nitrógeno aumenta el rendimiento de líquidos y disminuye el de gases. Esto es una consecuencia de la disminución del tiempo de residencia de los condensables en el reactor. De esta forma, la fase líquida se craquea menos dando lugar a una menor producción de fase gaseosa.

6.5 Estudio cinético de la generación de gases

Las consideraciones teóricas para el estudio cinético de generación de gases se presentan en el Anexo B.

La Figura 6.3 corresponde a una verificación experimental de la ecuación [A.15] del Anexo B para experimentos efectuados a diferentes temperaturas. Se observa, que el modelo se cumple bien para tiempos cortos de reacción, es decir, para tiempos menores a 10 minutos en que las curvas de las Figura 6.2 empiezan a adquirir la tendencia asintótica. Esto es lógico, ya que la tendencia asintótica pone de manifiesto que la generación del gas ha cesado a esa temperatura y, obviamente, no tiene sentido hablar ya de reacción.

El ajuste por mínimos cuadrados de las rectas de la Figura 6.3 proporciona los valores de las constantes cinéticas de formación del gas.

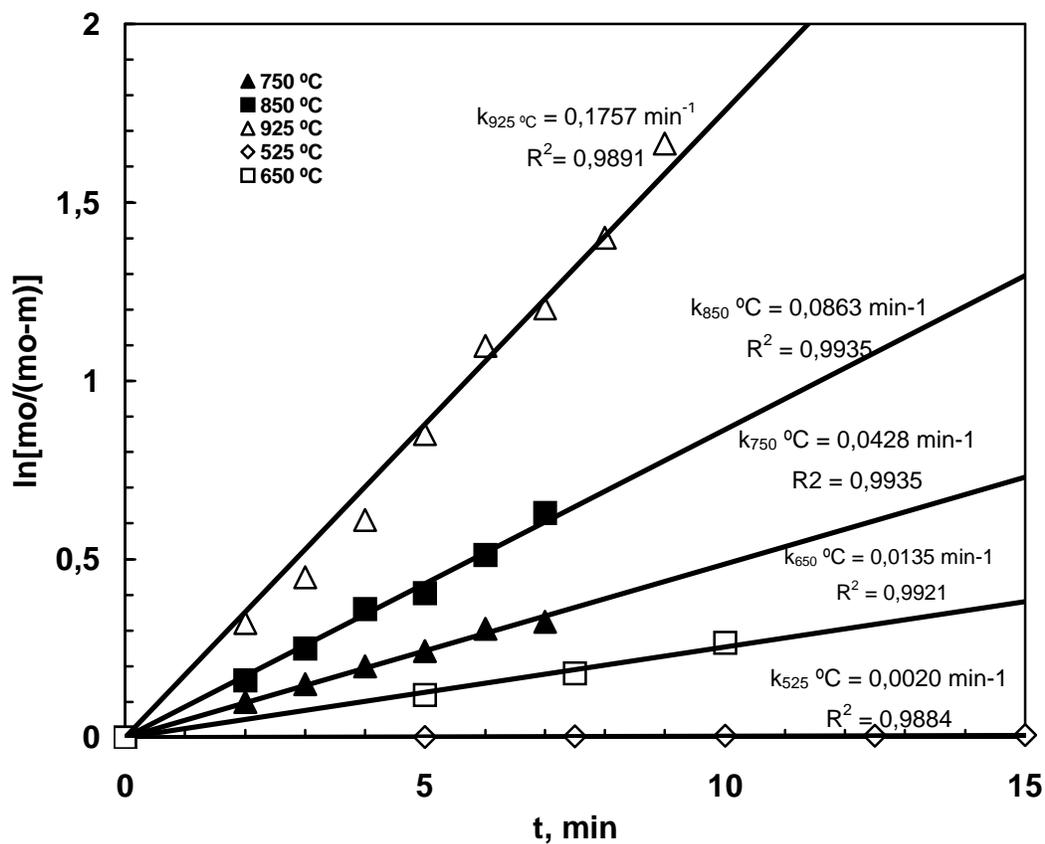


Figura 6.3. Verificación del modelo cinético que muestra la influencia de la temperatura. Gas metano

De esta forma ha sido posible determinar las constantes de formación de cada uno de los gases para todos los experimentos efectuados. En la Tabla 6.5 se muestran estos valores.

Tabla 6.5. Constantes de formación de los gases

Variables de Operación				Constantes de formación de los gases, min ⁻¹			
Masa, g	TP, mm	Q _{N₂} , mL/min	T, °C	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
2,5	1-1,6	150	750	0,0403	0,0219	0,0432	0,0345
5,0	1-1,6	150	750	0,0450	0,0215	0,0431	0,0361
7,5	1-1,6	150	750	0,0501	0,0175	0,0428	0,0315
10,0	1-1,6	150	750	0,0350	0,0123	0,0395	0,0214
7,5	0,63-1	150	750	0,0478	0,0185	0,0432	0,0267
7,5	1-1,6	150	750	0,0501	0,0175	0,0428	0,0315
7,5	1,6-2	150	750	0,0462	0,0210	0,0423	0,0423
7,5	2-2,5	150	750	0,0512	0,0220	0,0501	0,0546
7,5	1-1,6	150	525	0,0130	0,0037	0,0020	0,0100
7,5	1-1,6	150	650	0,0354	0,0112	0,0136	0,0235
7,5	1-1,6	150	750	0,0501	0,0175	0,0428	0,0315
7,5	1-1,6	150	850	0,1496	0,0235	0,0863	0,0425
7,5	1-1,6	150	925	0,4123	0,0369	0,1757	0,0672
7,5	1-1,6	100	750	0,0546	0,0214	0,0423	0,0335
7,5	1-1,6	150	750	0,0501	0,0175	0,0428	0,0315
7,5	1-1,6	200	750	0,0457	0,0170	0,0401	0,0295

En general los valores de la Tabla 6.5 siguen las mismas tendencias cualitativas que las comentadas en la Tabla 6.4, es decir, la masa inicial de residuo, el tamaño de partícula y el caudal de nitrógeno ejercen, con alguna excepción, poca influencia. A una mayor producción de gases le corresponde siempre un valor de la constante cinética más alto. Sin duda, la variable que mayor influencia ejerce es la temperatura. A partir de los valores de las constantes cinéticas de formación, k, a diferentes temperaturas, T, y mediante una representación de Arrhenius (según la ecuación [6.2]) es posible determinar la energía de activación, E_a, para la formación de los diferentes gases.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad [6.2]$$

Donde R es constante universal de los gases ideales; valor fijo para la velocidad de reacción de 8.31 joule/molK .

De acuerdo con lo anterior, en la Figura 6.4, se muestra la representación de Arrhenius para cada uno de los gases producidos.

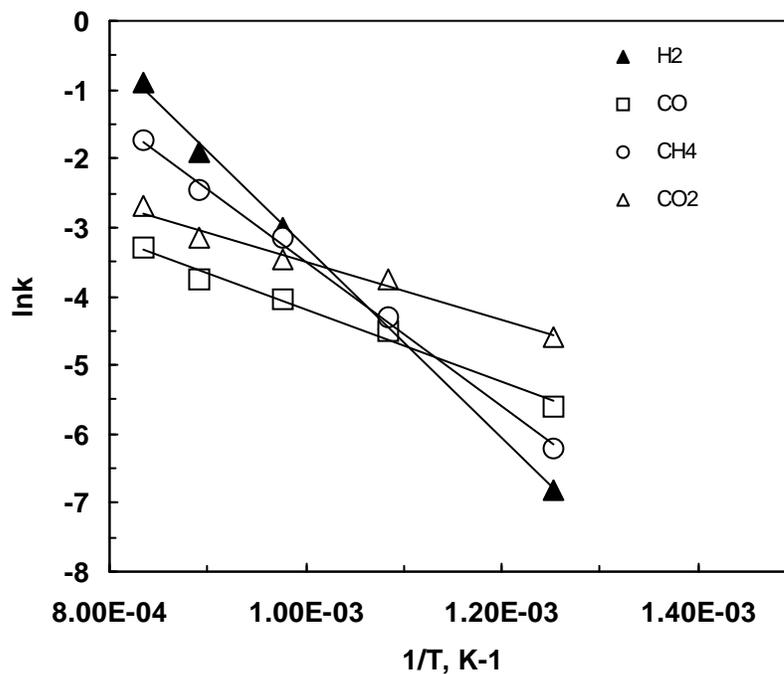


Figura 6.4. Representación de Arrhenius para la formación de H₂, CO, CH₄ y CO₂

Por otro lado, la Tabla 6.6 muestra los valores de la energía de activación y de los factores exponenciales. Estos valores han sido obtenidos mediante ajuste por mínimos cuadrados de las rectas de la Figura 6.3. Se comprueba que el ajuste de los valores experimentales es satisfactorio, dado los valores del coeficiente de determinación y de la linealidad de las rectas.

Tabla 6.6. Energías de activación y factores preexponenciales formación de H₂, CO, CH₄ y CO₂

<i>Gas</i>	<i>Energía de activación, kJ/mol</i>	<i>Factor preexponencial, min⁻¹</i>	<i>Coefficiente de determinación, R²</i>
H ₂	115,232	3,938.10 ⁴	0,99
CO	43,536	2,826	0,99
CH ₄	87,699	1,122.10 ³	0,99
CO ₂	35,288	2,096	0,98

6.6 Evaluación energética

Desde un punto de vista energético, las fases sólida y gaseosa, de las tres producidas en la pirólisis, son las que permiten una fácil y rápida recuperación de la energía que contienen. La fase líquida, salvados los problemas de separación, puede ser adecuada para recuperar de ella algunos componentes valiosos, o bien, mediante procesos de hidrogenación y licuefacción, transformarla en un aceite tipo bio-diesel.

El valor energético de la fase sólida está basado en su contenido en carbono fijo, si bien también podría ser utilizada como materia prima en procesos de gasificación para obtener gases de poder calorífico medio o productos de interés como carbón activo. Por su parte, el contenido energético de los gases puede estimarse a través de su poder calorífico, obteniendo éste a partir del calor de combustión. En la Tabla 6.7 se muestran los poderes caloríficos de gases y sólidos para las diferentes temperaturas ensayadas.

Tabla 6.7. Poderes caloríficos superiores de los gases y sólidos. Influencia de la temperatura.

PCS	Temperatura, °C				
	525	650	750	850	925
Gases (MJ/kg de residuo)	0,11	1,36	2,83	3,93	5,21
Sólido (MJ/kg sólido)	30,60	31,50	32,05	32,60	33,10

El poder calorífico superior de los gases se incrementa con la temperatura como consecuencia del aumento de rendimiento en la producción de gases, contribuyendo a este efecto el hidrógeno como puede comprobarse en la Tabla 6.4. Por otra parte el PCS del sólido también aumenta, pero porcentualmente en una cantidad mucho menor que los gases, ya que a la ganancia en carbono fijo se opone la pérdida de volátiles, compensándose ambas contribuciones en el PCS total.

Teniendo en cuenta estos factores, así como las características energéticas de la fracción sólida, la temperatura más apropiada de trabajo podría estar próxima a 600-700 °C, para la cual se obtiene una fracción sólida con elevado poder calorífico y un contenido satisfactorio en materia volátil y carbono fijo. Por otro lado, el poder calorífico de los gases a esta temperatura es bastante elevado.

Los gases obtenidos mediante pirólisis, como se ha indicado, pueden ser utilizados directamente para producir energía o bien preparar a partir de los mismos combustibles o productos químicos de interés. Estos gases, particularmente los obtenidos a altas temperaturas, pueden ser utilizados en hornos industriales o para uso doméstico como combustibles, presentando, para esta aplicación, la ventaja de no necesitar limpieza, pues las partículas pequeñas que suelen estar presentes contribuyen a incrementar el poder calorífico.

6.7 Estudio termogravimétrico del proceso pirolítico

El estudio termogravimétrico, se efectuó con un registro continuo de los datos. En todos los casos se utilizó una masa inicial de neumático comprendida entre 20 y 24 mg, prolongándose los experimentos hasta que la temperatura final alcanzaba un valor de 900 °C. El objetivo del estudio fue determinar la influencia del tamaño de la partícula y de la velocidad de calentamiento.

El estudio del tamaño de partícula se efectuó mediante dos series experimentales en las cuales las velocidades de calentamiento fueron respectivamente 10°C/min y 90°C/min. En ambas series los tamaños de partículas estudiados fueron: 0,63-1; 1-1,6; 1,6-2; y 2-2,5 mm. En las figuras 6.5 y 6.6 se muestran las representaciones de la pérdida de peso frente a la temperatura y al tiempo respectivamente. La pérdida de masa se expresa como la masa a diferentes tiempos (m) dividido por la masa inicial (m_0).

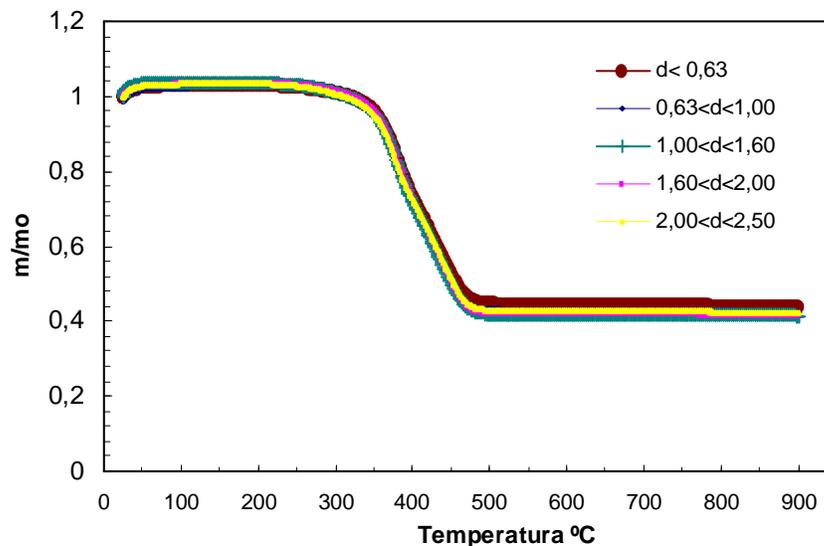


Figura 6.5. Evolución de la pérdida de peso con la temperatura. Influencia del tamaño de partícula (Velocidad de calentamiento: 10°C/min)

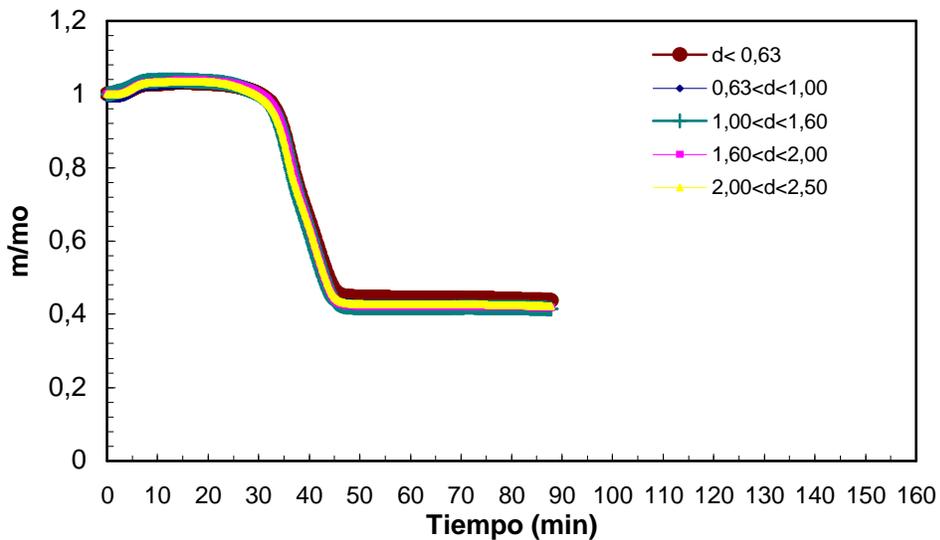


Figura 6.6. Evolución de la pérdida de peso con el tiempo. Influencia del tamaño de partícula (Velocidad calentamiento: 10°C/min)

Como se observa, la influencia del tamaño de partícula es nula ya que las curvas termogravimétricas (TG) se superponen dando lugar a una sola curva. Como se ha indicado, un incremento en el tamaño de partícula puede ocasionar gradientes de temperatura en el interior de las partículas. Así pues, considerando los resultados obtenidos, se puede afirmar que en el presente caso los mencionados gradientes no existen. Esta circunstancia es una condición necesaria para poder determinar la cinética del proceso, pues en caso contrario el proceso no estaría controlado por la reacción química. El comportamiento observado con la velocidad de calentamiento de 10°C/min es absolutamente igual que con la velocidad de 90°C/min.

Para estudiar la influencia de la velocidad de calentamiento se eligió un tamaño de partícula de 0,63 a 1 mm de acuerdo a la disponibilidad de materiales. En la Figura 6.7 se muestran las curvas TG para las diferentes velocidades de calentamiento evaluadas entre 5 y 90°C/min. En ella, se puede observar claramente que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, menor es el tiempo en que tarda en descomponerse el neumático. Además, se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, la diferencia entre una

curva y otra se hace menor, produciéndose la mayor diferencia entre las curvas de 5 y 10°C/min.

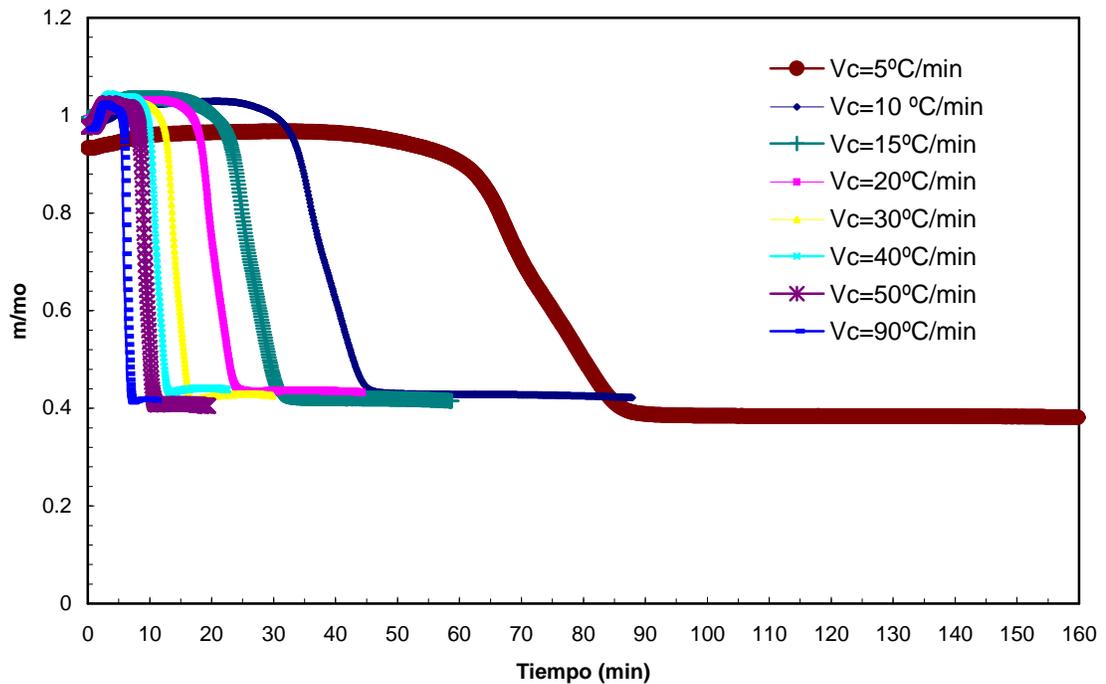


Figura 6.7. Evolución de la pérdida de peso con el tiempo. Influencia de la velocidad de calentamiento

En la Figura 6.8 se muestran las curvas derivadas termogravimétricas (DTG) de velocidades de pérdida de peso frente a la temperatura para el mismo rango de velocidades de calentamiento, donde también es posible observar el mismo efecto explicado anteriormente. Para las velocidades de calentamiento inferiores a 50°C/min se observan dos máximos de la velocidad de pérdida de masa lo cual indica la presencia de los diferentes polímeros que componen el neumático y que tienen distinta velocidad de descomposición. Este efecto no ocurre en el caso de la velocidad de calentamiento de 90°C/min, debido a que se superponen.

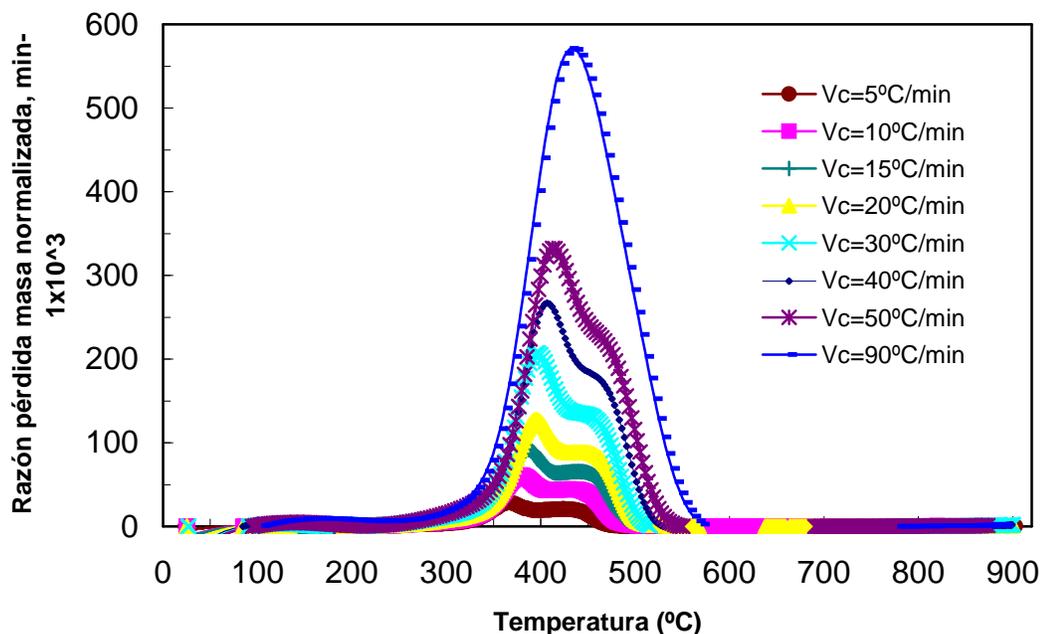


Figura 6.8. Curvas DTG. Velocidad de pérdida de masa normalizada frente a la temperatura. Influencia de la velocidad de calentamiento

Para llevar a cabo el estudio cinético, considerando estudios previos (González et al, 2001) se aplicó la ecuación [6.17]. En dicha ecuación, X representa la conversión de masa, es decir, la relación entre la pérdida de peso del sólido y el peso inicial del mismo, t es el tiempo de reacción, k_0 el factor preexponencial de Arrhenius, α la velocidad de calentamiento, E_a la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_0}{\alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-X) \quad [6.17]$$

Reordenando términos en la anterior ecuación y tomando logaritmos se obtiene:

$$\ln\left[\frac{1}{1-X} \frac{dX}{dt}\right] = \ln\frac{k_0}{\alpha} - \frac{E_a}{RT} \quad [6.18]$$

Una representación del primer miembro de la ecuación [6.18] frente a la inversa de la temperatura debe proporcionar rectas de pendiente $-E_a/R$ y ordenada en el origen $\ln(k_0/\alpha)$. La ecuación [6.18] fue probada para todos los experimentos de la serie. En general los resultados obtenidos son buenos, de forma que los coeficientes de determinación fueron siempre mayores que 0,97. Debe indicarse que el ajuste de la ecuación [6.18] a todos los puntos de un experimento es complicado. Ello se debe a que en ocasiones, como se observa la Figura 6.8, se producen dos máximos que corresponden a la descomposición de los distintos componentes del neumático. En todo caso, considerando fundamentalmente la descomposición del sólido en la primera zona, es decir, para la gama baja de temperaturas, ha sido posible determinar la energía de activación del proceso. Esta energía presenta un valor medio de 75 kJ/mol. Por otra parte, los factores preexponenciales para la misma zona oscilan en torno a valores de $2 \cdot 10^5$ a $2 \cdot 10^7$ min^{-1}

7 PROPUESTA DE GESTIÓN PARA NEUMÁTICOS USADOS DE GRAN MINERÍA DEL COBRE

Los productos obtenidos de la pirólisis de neumáticos usados de la gran minería del cobre, pueden tener diferentes usos en el proceso minero.

El producto más relevante lo constituyen los gases combustibles, los cuales podrían satisfacer los diferentes requerimientos de energía en cada una de las etapas de producción del cobre, las que actualmente poseen diferentes fuentes de energía, como por ejemplo:

- ◆ Hornos de fundición
- ◆ Proceso de electro obtención
- ◆ Proceso de chancado y/o molienda
- ◆ Cargadores y camiones (transformando los motores de petróleo a gas)
- ◆ Plantas de tratamiento
- ◆ Intercambiadores de calor
- ◆ Calderas
- ◆ Otros equipos o procesos que requieren de energía.

Respecto al residuo carbonoso, se puede usar como briqueta para la operación de equipos de transferencia de calor, o bien puede ser tratado para ser usado como carbón activado en cualquiera de los procesos de tratamiento de RILes, aguas servidas o separación de materia orgánica de inorgánica y para la limpieza de gases, es un insumo que normalmente se ocupa en la industria minera. Vale la pena destacar, que el carbón activado es un producto de elevado interés comercial e industrial, con un valor añadido muy representativo respecto a otros compuestos químicos.

El acero que se genera previo a la pirólisis, ya que como se indicó debe ser retirado de la materia prima, es un componente de bajo interés en el proceso de tratamiento, y como tal podría considerarse un residuo del mismo. Sin embargo, presenta buenas características metálicas, lo que permitiría a la planta darle una salida comercial hacia la Industria Siderúrgica.

La fracción de aceites puede ser usada como combustible en hornos tradicionales, debido a su poder calorífico, además estos aceites poseen altas concentraciones de productos muy valiosos como benceno, tolueno y xileno, y por ello pueden emplearse

como fuente de productos químicos interesantes en el mercado. Especialmente para el caso de la empresa minera, los aceites podrían ser vendidos a las cementeras como se hace con los aceites usados, además pueden ser usados como combustible en los explosivos y hornos de fundición.

La principal limitación (sobre todo desde el punto de vista comercial), para la aplicación de la pirólisis como proceso, es lo que correspondería a la etapa de corta y trituración de neumáticos, los cuales, debido a sus grandes dimensiones son difíciles de manejar y tratar.

Sin embargo, en el mercado existen máquinas chipeadoras de neumáticos, por lo tanto, habría posibilidad de aplicar esta tecnología; por otra parte, la aplicación de pirólisis a escala piloto podría dar una luz respecto al tamaño de corte requerido de neumático, ya que para los rangos analizados no tendrían influencia sobre los rendimientos y se pueden estudiar rangos de tamaños mayores.

Analizando el problema, desde el punto de vista ambiental la pirólisis de neumáticos es una alternativa que perfectamente puede ser aplicada en las empresas mineras por las siguientes razones:

- ◆ Reduce el uso de grandes extensiones de terreno para la disposición de los neumáticos usados y los problemas ambientales potenciales asociados.
- ◆ Reduce el uso de combustibles fósiles u otro tipo de energías convencionales.

7.1 Proceso tecnológico

La alternativa de gestión que se propone es la que consta de las etapas o procesos que se indican a continuación y que se sintetizan en la Figura 7.1.

El proceso se divide en dos líneas de producción, la principal que es la de generación de energía eléctrica, y la secundaria que es la de producción de carbón activo.

La línea de producción de energía eléctrica en continuo estaría compuesta por: recepción de materia prima, trituración y separación, pirólisis, cogeneración y limpieza de gases de proceso. En tanto, la línea de producción de carbón activo en discontinuo estaría constituida por una etapa única de gasificación.

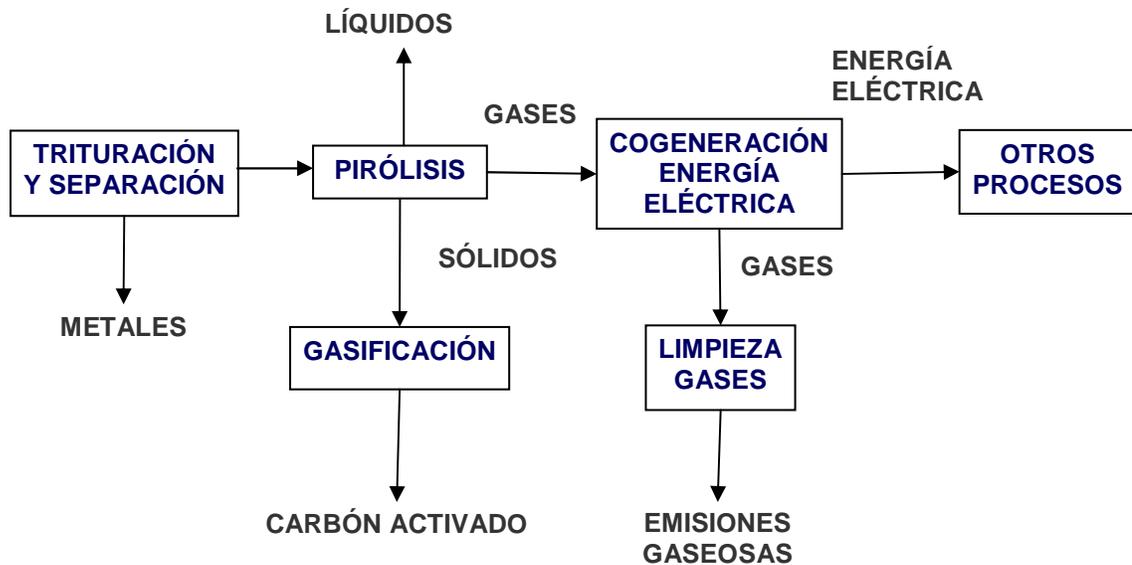


Figura 7.1: Diagrama proceso pirólisis a nivel industrial

7.1.1 Recepción de materia prima

Estaría constituida por un sector de almacenamiento de neumáticos, báscula de pesaje y una correa transportadora de dimensiones suficientes para trasladar la materia prima.

7.1.2 Trituración y separación.

Corresponde a la etapa de disminución de tamaño del neumático y retiro de su contenido metálico, por lo que estaría formado por los siguientes equipos:

- Desfibrador: donde se realiza la trituración primaria del neumático, dando como resultado trozos de neumáticos para ser procesados en el siguiente equipo.
- Pregranulador: el neumático cortado se reduce al tamaño necesario antes de ser alimentado el granulador, normalmente se reduce a un tamaño no superior a los 50 mm.
- Granulador: En el granulador se produce el molido de la goma de la etapa anterior en condiciones de temperatura ambiente o mediante un

proceso criogénico, donde se emplea nitrógeno líquido o aire frío. Finalmente de esta etapa se puede obtener una distribución de tamaños de partícula comprendida entre 10 y 1 mm según se establezca.

- Electroimanes: Los metales se retiran mediante separación magnética, para ello se instalan entre etapas en las correas transportadoras y en los harneros.
- Correas transportadores y harneros: mediante las correas se transporta el material de alimentación de cada una de las etapas y los harneros tienen como rol asegurar el tamaño de alimentación y salida de la etapa de granulado.
- Silos: para el almacenamiento de la goma molida y para los productos intermedios.
- Container: para el almacenamiento de metales.

Es importante señalar que aunque el acero que se genera en esta etapa es de muy buena calidad, no puede ser comercializado directamente, ya que va a contener restos de goma, los cuales deberán ser retirados para que sea de interés para los eventuales compradores. Esto se resuelve volatilizando el material contenido en ellos, al ingresarlos en el mismo horno del proceso de gasificación que se explica más adelante y haciendo la misma operación que se hace para la obtención de carbón activado.

7.1.3 Pirólisis

El proceso pirolítico se realiza con una metodología similar a la señalada en forma experimental a una temperatura de trabajo que debería determinarse a escala piloto, y que en este caso se supondrá entre 750 y 850°C, ya que de acuerdo a los resultados experimentales, se obtienen gases de buen poder calorífico. Esta etapa está compuesta por los equipos que se listan a continuación.

- Reactor de pirólisis de dos etapas
- Compresor de nitrógeno

- Sistema de tubería y contención para los gases
- Sistema de tubería y contención para los líquidos
- Sistema de recepción de sólidos

Los gases de salida del proceso pirolítico pasan a la etapa de cogeneración de energía eléctrica.

Los aceites pirolíticos son conducidos a tanques de almacenamiento para su posterior uso o venta.

El carbón obtenido pasa a la segunda línea de producción que es la gasificación para la obtención de carbón activado.

7.1.4 Gasificación del carbón de pirólisis

Los carbones activados, desde el punto de vista comercial, se clasifican generalmente de acuerdo a su textura o forma: granular o en polvo. Los carbones activos han sido ampliamente utilizados en procesos de separación, tanto en fase gaseosa como en fase líquida.

La activación de este residuo sólido de pirólisis para producir carbones activados puede ser de dos tipos: activación física o activación química. El objetivo de ambos métodos es el crear una estructura porosa y selectiva para compuestos determinados, diferenciándose en que en la activación física se pone en juego la presión y temperatura del agente activador (CO_2 , H_2O , etc.) que actúan sobre el carbón y en la activación química el agente activador es un compuesto químico (ácido y/o base) que puede crear enlaces químicos con la superficie del carbón.

Se propone una activación física, y para ello se utiliza como agente activador vapor de agua a una temperatura de 900°C . El equipo donde se realiza esta operación de gasificación (activación física) es un horno tipo cesta que opera de forma discontinua. Finalmente el carbón activo se descarga por su zona inferior en una correa transportadora que lo traslada a un depósito donde después de su enfriamiento se envasa.

7.1.5 Cogeneración de energía eléctrica

Un proceso de las características indicadas, tiene unas necesidades energéticas muy altas como consecuencia de la potencia elevada que consume la maquinaria instalada, por esta razón parte de la energía generada sería utilizada en el mismo proceso y el resto podrá ser utilizada para otros fines.

Para producir la energía eléctrica se propone por generación de vapor de agua, a partir de la combustión de los gases de pirólisis, es decir, mediante la construcción de una central termoeléctrica.

Esta central sería del tipo convencional y estaría constituida por las siguientes partes principales:

- Caldera de vapor, donde se produce la combustión de los gases de proceso y simultáneamente se vaporiza agua.
- Sistema de producción de energía eléctrica formado por:
 - 1) Grupo Turbo-alternador, es decir, turbina más alternador.
 - 2) Condensador.
 - 3) Sistema de refrigeración.
- Conducciones por las que circula el gas de combustión.

Los gases de salida de la central pueden ser utilizados para el calentamiento de agua, a través del uso de equipos de transferencia de calor.

7.1.6 Limpieza de Gases

En la combustión del gas de proceso en la caldera de vapor y como resultado de un proceso de oxidación se generan dióxidos de azufre (SO_x), dióxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (H_2O) como compuestos mayoritarios, para reducir su impacto ambiental es necesario utilizar un sistema depurador de gases, para que el gas finalmente salga al exterior por una chimenea.

Existen diferentes tecnologías disponibles para la reducción de los contaminantes indicados, la selección de una u otra dependerá de la situación actual y su eficiencia. Por otra parte, es necesario, incorporar también un equipo de monitoreo en línea para ir controlando las emisiones a la atmósfera.

7.2 Propuesta de gestión a escala piloto

Antes de implementar esta propuesta a nivel industrial es necesario probarla a escala piloto, con el objeto de ajustar las variables de operación y probar el funcionamiento de los principales equipos, especialmente el reactor de pirólisis. En estas pruebas, es necesario hacer todos los cálculos que permitan asegurar un buen diseño de los equipos, principalmente asociados al estudio de la cinética del proceso pirolítico, balances de masa y energía.

También es necesario analizar cada uno de los productos del proceso pirolítico, en cuanto a las sustancias químicas contenidas en cada uno y los efectos que éstas podrían provocar durante su uso propuesto.

7.3 Evaluación energética de la propuesta

Como no se encontró información específica para los neumáticos de la gran minería del cobre, se consideran los mismos equipos principales entregados para una planta que trata 20 toneladas diarias de neumáticos automotrices, dando como resultado el siguiente consumo de energía:

MAQUINARIA E INSTALACIONES	POTENCIA, KW⁸
Pregranulador RMD 90 MPG de 90 KW	90
Granulador RMD 90 MGM de 90 KW	90
Separador magnético de 40 KW	10
Alimentador-Tornillo sinfín de 10 m de 10 KW	40
Separador ciclónico de 4 KW	4
Pirolizador de tubo caliente de 11 KW	11
Horno de cesta en discontinuo de 9 KW	9
Cintas transportadoras de 3 KW	15
SISTEMAS DE COGENERACIÓN DE ENERGÍA	30

⁸ Fuente: Calzadilla et al., 2005

TOTAL	299
--------------	------------

La propuesta de gestión de neumático usado de la gran minería del cobre considerara el uso de todo el gas generado en el proceso pirolítico para producir energía eléctrica.

Considerando los resultados experimentales, para la temperatura de 750°C, el gas tendría una potencia de 32,75 kW/t de neumático tratado para un día de operación

Por lo tanto, para la misma base de cálculo de 20 t/día se obtendrían 655kW lo cual dejaría un excedente de más del 50% de la energía necesaria para el proceso utilizable en otros procesos de la planta, es decir, con 10 neumáticos usados de la gran minería del cobre se produciría la energía suficiente para el proceso de pirólisis y quedarían 356 kW para otros usos o los requerimientos adicionales para este tipo de neumáticos en que se incurriría en la etapa de trituración y separación.

7.4 Aproximación económica de la propuesta

Para hacer la evaluación económica de la propuesta es necesario determinar la cantidad de neumático usado de gran minería del cobre que se va a tratar, esto implicaría contar con la información de cuánta es la energía mínima que se requeriría para que el proyecto fuera rentable, la cantidad de materia prima disponible y generada periódicamente, y la cantidad de cada producto que se va a generar, lo cual dependería de la realidad de cada empresa. Por otra parte, el reactor que se propone no se encuentra disponible en el mercado a nivel industrial, esto quiere decir, que determinada la cantidad de material que se quiere tratar habría que cotizar con distintas empresas de ingeniería el valor de construirlo. Todo esto, una vez que ya se hayan realizado las pruebas a escala piloto.

Sin embargo, para usar como referencia en relación a los costos de inversión de un proyecto de este tipo, se cuenta con antecedentes aportados por un trabajo

desarrollado en la Universidad de Extremadura (Calzadilla et al., 2005), el cual indica los siguientes costos de las maquinarias principales para una planta que trata 20 toneladas diarias de neumáticos usados automotrices:

Tabla 7.1: Costos equipos e instalaciones principales		
Concepto	Unidades	Precio⁹, USD
Pregranulador RMD 90 MPG de 90 kW	1	197.674,53
Granulador RMD 90 MGM de 90 kW	1	158.139,62
Separador magnético de 40 kW	1	118.604,72
Separador ciclónico de 4 kW	1	15.813,96
Pirrolizador de tubo caliente de 11 kW	1	316.279,24
Horno de cesta en discontinuo de 9 kW	1	39.534,91
Sistema de cogeneración de energía eléctrica	1	1.515.505
TOTAL		2.361.552

En otra fuente (Progressive crumb supply, 2006) se indica que el costo de inversión para una planta chipeadora de neumático para material de 4 a 7 mm de tamaño, tratando 2 a 3 toneladas de neumático por hora, es decir 16 a 24 toneladas diarias, cuesta US\$1.800.000.

Los costos de inversión para un proyecto de este tipo, tratando neumáticos usados de minería, serían superiores a los indicados en la Tabla 7.1, ya que se requeriría, por lo menos en la primera etapa del proceso, de equipos de mayores dimensiones y potencia. Por otra parte, habría que contemplar además los costos asociados a las instalaciones del proyecto, tales como: compra de terreno, obras civiles, estudios de ingeniería, máquinas y equipos adicionales e inversiones intangibles (permisos, documentos legales y otros).

La factibilidad económica del proyecto propuesto requiere de un estudio de ingeniería básica y de detalle que implica especificar cada uno de los equipos e instalaciones requeridas. Además habría que calcular la rentabilidad del proyecto, considerando todos los gastos asociados a su operación, tales como mano de obra

⁹ Fuente: Calzadilla et al., 2005

directa e indirecta, mantenciones de máquinas y equipos, entre otras, lo cual escapa del objetivo de este estudio.

Una planta para tratar los neumáticos de las características y en las cantidades de neumáticos generados por una empresa de la gran minería o bien para un grupo de empresas mineras en el Norte Grande podría perfectamente alcanzar las dimensiones de la planta industrial desarrollada en Alemania señalada en el punto 3.3.4.2, por lo que requeriría un estudio económico y financiero bastante complejo. Sin embargo, lo que se pretende es entregar una aproximación del monto de dinero a partir de cual se podría pensar en instalar la planta propuesta en este estudio, que sería sobre dos millones cuatrocientos mil dólares.

8 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos del presente trabajo, se deducen las siguientes conclusiones:

1. La pirólisis de residuos de neumáticos origina tres fases: sólida, líquida y gaseosa, cuyos rendimientos dependen fundamentalmente de la temperatura y en menor medida del caudal de nitrógeno. Esto significa que un aumento de la temperatura, implica un aumento en el rendimiento de la fase gaseosa y una disminución en el rendimiento de la fase líquida, lo contrario sucede para el aumento de caudal de nitrógeno. Por otra parte, el rendimiento de la fase sólida permanece prácticamente constante, considerando ambas variables.
2. Para el rango utilizado, el tamaño de partícula y la masa de la muestra no ejercen influencia significativa en el proceso de pirólisis, en tanto que, el aumento de la temperatura produce más gas y menos líquido; lo contrario sucede para el aumento del flujo de nitrógeno. La fase sólida permanece casi constante.
3. Las características de la fase sólida generada en la pirólisis, dependen fundamentalmente de la temperatura, de manera que al aumentar ésta, aumenta el porcentaje en carbono fijo, disminuye el contenido en volátiles, mientras que las cenizas generadas apenas sufren variación.
4. Los carbones obtenidos tienen un poder calorífico superior medio de 32 MJ kg^{-1} y son aptos para la fabricación de briquetas, o bien para la obtención de carbón activado.
5. El rendimiento de la fase líquida está en torno al 20%. Esta fracción puede ser utilizada como combustible líquido o como fuente de hidrocarburos líquidos.
6. La fase gaseosa está constituida por H_2 , CO , CH_4 y un incremento de la temperatura da lugar a un consecuente incremento en el PCS del gas efluente total, variando entre 0.11 y $5,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ de materia prima

7. El estudio cinético del proceso pirolítico sigue un modelo que supone que los gases desprendidos durante la pirólisis lo hacen a través de reacciones independientes en paralelo, de primer orden y, por tanto, cada una tiene una energía de activación diferente. Los resultados obtenidos validan el modelo.
8. El rendimiento de la fase gaseosa que se obtuvo como resultado de este trabajo es mayor al rendimiento de la fase gaseosa revisado en la literatura, que corresponde principalmente a neumáticos automotrices, es decir para la instalación experimental y material utilizado se obtuvo una mayor producción de gas
9. Las variables de operación de la pirolisis de neumáticos de camiones de la gran minería. tienen la misma influencia sobre el rendimiento de los productos, que para el caso de los neumáticos automotrices.
10. El impacto ambiental del aprovechamiento energético de los neumáticos usados propuesto en este estudio es menor al impacto ambiental producido por las prácticas desarrolladas actualmente en la gran minería del cobre.
11. Todos los productos de la pirólisis son utilizables, ya sea como insumos del proceso del cobre y/o como materia prima de otros productos.
12. La pirólisis resulta ser una alternativa atractiva por no producir gases contaminantes a la atmósfera, por permitir un aprovechamiento energético al eliminar el residuo y por generar productos que pueden ser utilizados y son comercialmente valiosos.
13. Desde el punto de vista técnico y ambiental es factible instalar una planta de pirólisis de neumáticos usados de la gran minería del cobre, que permitiría transformar un pasivo ambiental en una fuente alternativa de energía. Para ello, se requiere de los estudios previos necesarios, así como de la prueba a escala piloto.
14. Dado que la pirólisis de estos neumáticos es técnicamente posible, sería conveniente desarrollar los estudios necesarios para reemplazar la gestión actual de ellos, por la alternativa que se desprende de este trabajo y que asegura el aprovechamiento integral del neumático.

9 BIBLIOGRAFIA

Abernethy, 1994. The Acute Lethality to Rainbow Trout of Water Contaminated by an Automobile Tire, Aquatic Toxicology Section, Standards Development Branch.

Atech Group, 2001. A National Approach to Waste Tyres. Australia. Commonwealth Department of Environment., 141p.

Beaumont, O. y Schwob, 1984. Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 23:637-641.

Berrueco, C.; Esperanza, E.; Mastral, F.J.; Ceamanos, J. y García-Bacaicoa. P. 2005. Pyrolysis of Waste Tyres in an Atmospheric Static-Bed Batch Reactor: Analysis of The Gases Obtained. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ,73: 65-73.

Boronson, M. L.; Howard, J. B.; Longwell, J.P. And Peers, W. A. 1989. "Product yields and kinetics from the vapor phase craking of wood pyrolysis tars" Alch. E. J. , 35:120-128.

Calzadilla, J. A.; Martínez, G.; Pérez J. R.; Trabadelo I.; Troca, C. 2005 "Planta de tratamiento de neumáticos fuera de uso". Curso Proyectos de Ingeniería Química. Departamento de Expresión Gráfica, Área de Proyectos, E.I.I. de la a Universidad de Extremadura. 310 p.

Charterjee, A. K. 1981. "Biomass conversion process for energy and fuels". Plenum Press, New York, p251.

Chem, L. H: Y Wen, C. Y. 1979. "A model for coal pyrolysis" A.C.S. Div. Fuel Chem. Prep., 24:141-1152.

Conesa, J.; Fullana, A. Y Font, R. 1999. Tire Pyrolysis: Evolution of Volatile and Semivolatile Compounds . Energy and Fuels, 14:409-418.

- Corfo. 2003. Reciclarán Neumáticos Usados en la Gran Minería [en línea] <htTP,://www.corfo.cl> [Consulta: 21 de noviembre de 2004].
- Cunliffe, A. y Williams, P. 1998. Properties of chars and activated carbons derived from the pyrolysis of used tyres. *Environmental Technology*, 14:1177-1190.
- Cunliffe, A. y Williams, P. 1999. Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from the pyrolysis of used tyres. *Energy and Fuels*, 13:166-175.
- Dai, X.; Yin, X.; Wu, C.; Zhang, W. Y Chen, Y. 2000. Pyrolysis of Waste Tires in a Circulating Fluidized-Bed Reactor. *Energy*, 26:385-399.
- Dodds, J.; Domenico, W. F. Y Evans, D. R. 1983. Scrap tyres: a resource and technology evaluation of tyre pyrolysis and other selected alternative technologies, US Dept. of Energy Report EGG-2241.
- Encinar, J. M.; Beltrán, F. J.; Ramiro, A.; González, J. F. Y Bernalte, A. 1995. Combustion kinetics of agricultural wastes. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 64:181-187a.
- Encinar, J.M.; Beltrán, F.J.; Bernalte, A.; Ramiro, A. Y González, J.F. 1996. Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature. *Biomass and Bioenergy*, 11:397-409.
- ENCINAR, J.M.; BELTRÁN, F.J.; GONZÁLEZ, J.F. y MORENO, M.J. 1997. Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 70:400-410.
- Encinar, J.M.; Beltrán, F.J.; Ramiro, A. Y González, J.F. 1998. Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. *Fuel Processing Technology*, 55:219-233.

Encinar, J.M.; González, J.F. y González, J. 2000. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yield and compositions. *Fuel Processing Technology*, 68: 209-222

Encinar, J.M.; González, J.F. Y González, J. 2002. Steam gasification of of *Cynara cardunculus* L.: influence of variables. *Fuel Processing Technology*, 75:27-43

Encinar, J.M. 2003. Informe final investigación aprovechamiento energético de neumáticos usados y otros residuos sólidos urbanos. Departamento de Ingeniería Química y Energética. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. España. 24p.

EPA. 1997. Air Emissions From Scrap Tire Combustion. National Technical Information Service, Springfield, Virginia. 43 p.

EPA. 2004. Tyre Derived Fuel [en línea] <<http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/tires/tdf.htm>> [Consulta: 21 de noviembre de 2004].

Fullana, A.; Font, R.; Conesa, J.A. Y Blasco, P. 2000. Evolution of Products in the Combustion of Scrap Tires in a Horizontal Laboratory Scale Reactor. *Environmental Science Technology* , 34:2092- 2099.

Gestión Integral de Residuos Sólidos. 1994. Por George Tchobanoglous “et al”. Madrid, McGraw-Hill, Inc. 1081p.

Gonzalez, J. F.; Encinar, J.M.; Canito, J. L. Y Rodriguez, J. J. 2001. Pyrolysis of Automobile Tyre Waste. Influence of Operating Variables and Kinetics Study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58 – 59:667-683.

Hird, A. Griffiths, P. Y Smith, R. 2002. VIRIDIS Report. 1a ed. Inglaterra, Copyright TRL.. 78p.

- Kawakami S.; Inoue K.; Tanaka H. Y Sakai T. 1980. En Jones J.L. and Radding S.B. (Eds.) Thermal conversion of solid wastes and biomass., ACS Symposium Series 130. American Chemical Society Publishers, Washington DC.
- Levendis, y.; Atal, A.; Carlson, J.; Dunayevskiy, Y. Y Vouros P. 1996. Comparative Study on the Combustion and Emissions of Waste Tire Crumb and Pulverized Coal. Environmental Science Technology, 30:2742-2754.
- Leung, D. y Wang, C. 1999. Kinetic Modeling of Scrap Tire Pyrolysis. Energy & Fuels.. 13:421- 427.
- Mastral, A.M.; Alvarez, R.; Callén, M.S.; Clemente, C.; Murillo, R. 1999. Characterization of Chars from Coal-Tyre Copyrolysis. Industrial & Engineering Chemistry Research. 37:2430 – 2435.
- Mastral, A.M; Murillo, R.M; Callén, S; García, T y Snape, C.E. 2000. Influence of Process Variables on Oils from Tire Pyrolysis and Hydrolysis in a Swept Fixed Bed Reactor. Energy & Fuels ,14:739- 744.
- Merchant, A. Y Petrich, M. 1993. Pyrolysis scrap tires and conversion of chars to activated carbon. AIChE Journal, 39, 1370-1376.
- Murillo, B. 1999. Pirólisis de Caucho Procedente de Neumáticos Empleados en Automoción. Memoria Proyecto Fin de Carrera Ingeniero Técnico en Electricidad. Universidad de Extremadura, Escuela de Ingenierías Industriales, Badajoz (España). 155 p.
- MWH New Zeland. 2003. End of life tyre management: storage options. 2003. [en línea] Ministry for the Environment New Zeland. Julio de <htTP,://www.mfe.govt.nz/publications/waste/end-of-life-tyre-management-jul03/> [Consulta: 21 de noviembre de 2003]

Piskorz, J.; Majerski, P.; Radlein, D.; Wik, T. y Scott, D.S. 1999. Recovery of Carbon Black from Scrap Rubber. *Energy and Fuels*, 13:544-551.

PNNFU 2001-2006. España. Plan Nacional de Neumáticos Fuera de Uso 2001-2006. Secretaría General del Medio Ambiente, Madrid, España, Octubre de 2001. 8 p.

Progressive crumb supply. [en línea]. 2006
<<http://www.progressivecrumb.com/>>[Consulta: 20 de diciembre de 2006]

Reidelbach, H. y Summerfiel, M. 1975. "Kinetic model for coal pyrolysis optimization". *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep.*, 20,161-202.

Shafizadeh, F. "Introduction to pyrolysis of biomass". 1982. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3:283-305.

San Miguel, G.; Fowler D.G. Y Sollars, C. Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of The Pyrolytic Chars. *Energy Sources*, 2002, 24, 843-854.

Sharma, V.K.; Fortuna, F.; Mincarini, M.; Berillo, M. Y Cornacchia G.2000. Disposal of Waste Tyres for Energy Recovery and Safe Environment. *Applied Energy*, 65, 381-394

Shulman, V. 2003. Civil Engineering Applications of Tyres. European Tyre Recycling Association. pp. sp.

Snyder, R. 1986. The shape and size of the scrap tire problem and some potential solutions. En: CONFERENCE ON TIRE TECHNOLOGY,1986, Clemson. South Carolina. pp. s.p.

- Suuberg, E.M.; Peters, W.A. y Howard, J.B. 1976. "Product composition and kinetics of lignite pyrolysis". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 17 (1):37-46
- Vest, H. Recycling of Used Car Tyres. 2000. Technical Information, W13e:1-11, Gate, Eschborn, Germany.
- Williams, P.; Besler, S. y Taylor, D. 1990. The Pyrolysis of Scrap Automotive Tyres. The Influence of Temperature and Heating Rate on Product Composition. *Fuel*. 69:1474–1482.
- Williams, P. Y Brindle A. 2002. Temperature Selective Condensation of Tyre Pyrolysis Oils to Maximise The Recovery of Single Ring Aromatic Compounds. Noviembre 2002. Elsevier Science [en línea] <<http://www.sciencedirect.com>> [Consulta: 26/10/2004].
- Williams, P. 1998. Waste Treatment and Disposal. Chichester, John Wiley & Sons, 432p.
- Zabaniotou, A.; Madau, P.; Oudenne, P.D.; Jung, C.G.; Delplancke M. P. y Fontana A. 2002. Energetic Utilization of Used Tires. *Energy Sources*, 24: 843–854.

ANEXO A: Generación de moles de los diferentes gases

A continuación se presentan las gráficas de la influencia de la temperatura para cada uno de los gases expresados en moles acumulados.

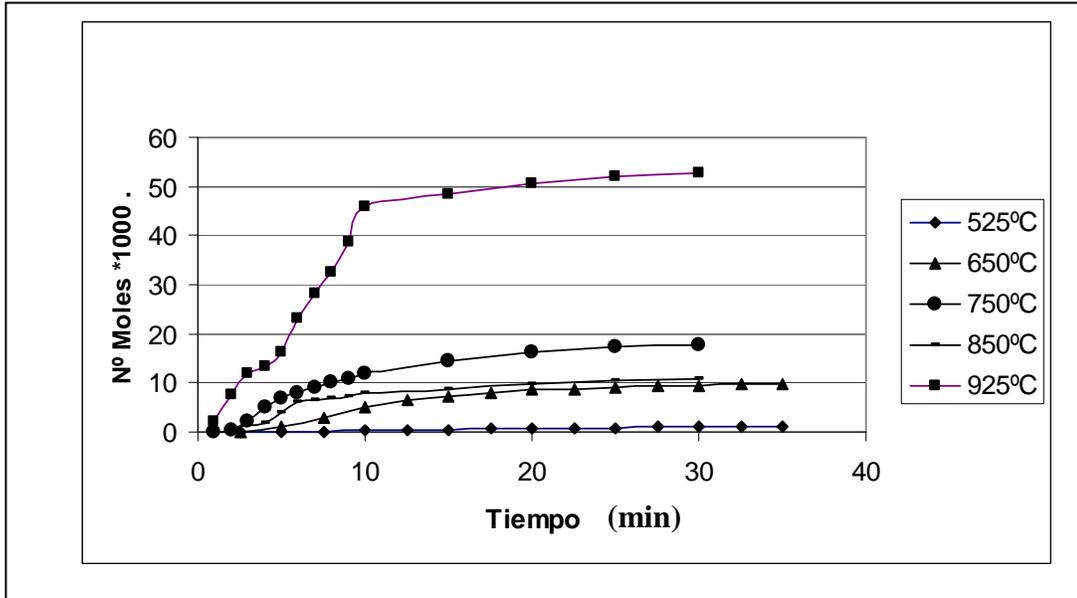


Figura A.1: Influencia de la temperatura en los moles acumulados de hidrógeno

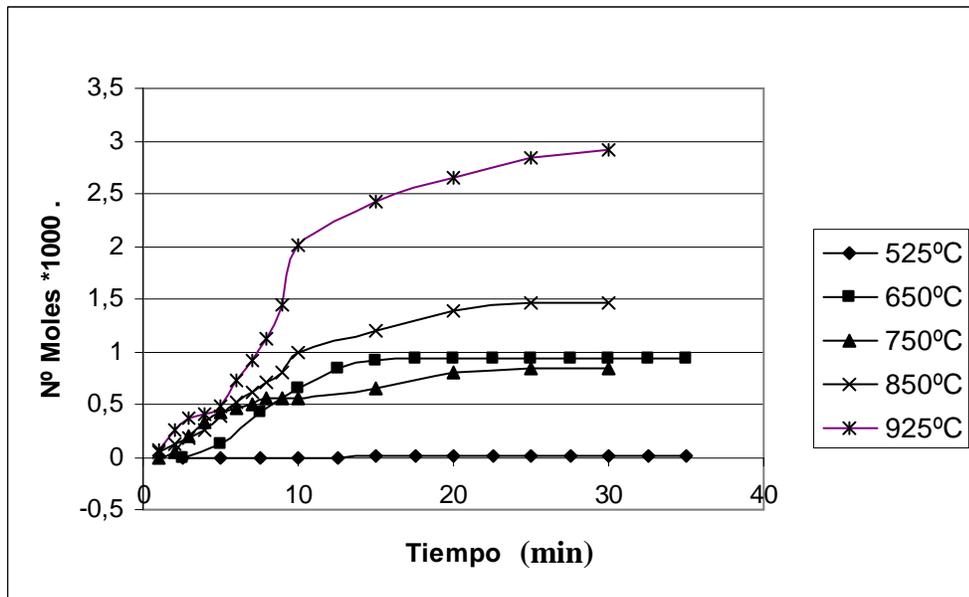


Figura A.2: Influencia de la temperatura en los moles acumulados de monóxido

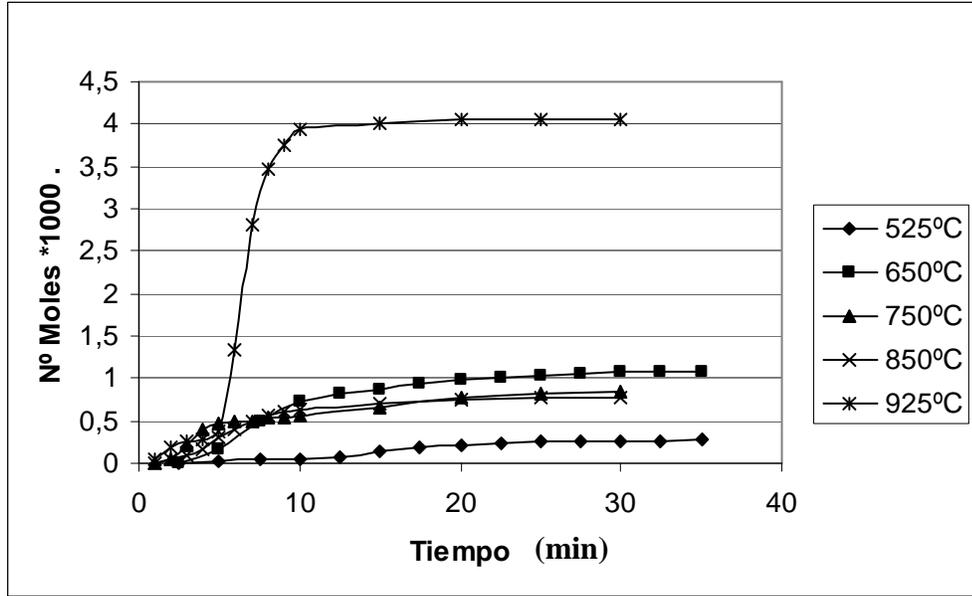


Figura A.3: Influencia de la temperatura en los moles acumulados de dióxido

ANEXO B: Estudio cinético de la generación de gases

La generación de los principales gases obtenidos en el proceso de pirólisis tiene un origen fundamentalmente térmico. De esta forma, el hidrógeno y el metano se forman en el craqueo de la materia volátil y por reacciones de despolimerización, mientras que el monóxido y el dióxido de carbono, por reacciones de descarboxilación y despolimerización (Shafizadeh, 1982). Este conjunto de reacciones está favorecido por la temperatura, por lo que se ha de esperar una mayor generación de gases al aumentar la misma, como ya ha podido comprobarse en este estudio.

Por otra parte, los gases generados pueden participar en reacciones secundarias. El hidrógeno, por ejemplo, puede intervenir en las reacciones [A.1] y [A.2] que, además de ser reversibles, son exotérmicas y, por tanto, un aumento de temperatura las desplaza hacia la formación de hidrógeno (ChatterjeE, 1981).



Por su parte, el monóxido de carbono también puede ser generado por la gasificación del carbono por el dióxido de carbono, como se indica en la reacción [A.3], reacción que está favorecida por la temperatura.



Existe también una tercera vía de formación de monóxido, mediante la reacción entre el dióxido de carbono y el hidrógeno (reacción [A.4]), que, al igual que la reacción [A.3], está desplazada hacia la derecha con la temperatura.



Sin embargo, teniendo en cuenta las condiciones experimentales utilizadas en este estudio, la posibilidad de formación de los gases por el conjunto de reacciones anteriores es escasa puesto que los gases sólo permanecen en contacto a elevadas temperaturas durante un breve periodo de tiempo, debido a que una vez formados son arrastrados inmediatamente por el N₂ hacia los condensadores (0°C). Por tanto para la formación de gases, desde el punto de vista cinético, el desplazamiento de los equilibrios dados por las reacciones [A.1] a [A.4] será muy precario y la composición de la mezcla de gases en el momento del análisis será prácticamente coincidente con la composición originada por la descomposición térmica del residuo. De esta forma, sólo se considerará que la vía térmica es la principal responsable de la formación de los gases en el proceso de pirólisis.

Debido a la complejidad de los residuos es difícil encontrar un modelo cinético que explique completamente su descomposición térmica. Los modelos más utilizados son aquellos que emplean un grupo de reacciones en serie y paralelo (Shafizadeh, 1982; Reidelbach y Summerfiel, 1975; Chem y Wen, 1979; Suuberg Et El., 1976). En estos modelos se considera que el residuo descompone directamente a cada producto de reacción a través de una reacción independiente, sencilla y unimolecular.

El modelo que se sigue en este estudio puede englobarse en el grupo anterior, y en él se supone que los gases desprendidos durante la pirólisis lo hacen a través de reacciones independientes en paralelo, de primer orden y que, por tanto, cada una tiene una energía de activación diferente.

De acuerdo con todo esto, la velocidad de generación de un determinado gas (v) viene dada por la expresión de la ecuación [A.5], donde m representa el número de moles del gas en cuestión.

$$v = \frac{dm}{dt} \quad [A.5.]$$

A un determinado tiempo, t , el número de moles generados, m , viene dado por la ecuación [A.6] donde c representa la concentración del gas a la salida y F , el caudal volumétrico total de gases.

$$m = \int_0^t c \cdot F \cdot dt \quad [A.6.]$$

Teniendo en cuenta, como se ha indicado, que la generación de cada gas se realiza a través de una reacción de primer orden respecto al residuo pirolizable, la descomposición térmica del mismo podría expresarse como se indica en la ecuación [A.7], donde M representa la masa de residuo pirolizable y k es la constante de formación del gas.

$$-\frac{dM}{dt} = k \cdot M \quad [A.7.]$$

Puesto que debe existir una relación entre el número de moles de gas generado hasta un determinado momento y la pérdida de masa del residuo original hasta ese momento, puede introducirse un coeficiente, a , de modo que:

$$m = \int_0^t c \cdot F \cdot dt = a(M_0 - M) \quad [A.8.]$$

donde M_0 representa la masa original de residuo pirolizable.

Diferenciando la ecuación [A.8] y teniendo en cuenta [A.7] se obtiene:

$$\frac{dm}{dt} = -a \frac{dM}{dt} = a \cdot k \cdot M \quad [A.9.]$$

Por otra parte, de la ecuación [A.8] se tiene que:

$$M = \frac{m - a \cdot M_0}{(-a)} \quad [A.10.]$$

Y sustituyendo la expresión de la masa de residuo pirolizable (ecuación [A.10]) en la ecuación [A.9], se obtiene:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{a \cdot k \cdot (m - a \cdot M_0)}{(-a)} = -k \cdot (m - a \cdot M_0) = k \cdot (m_0 - m) \quad [A.11.]$$

donde,

$$m_0 = a \cdot M_0 \quad [A.12.]$$

Siendo m_0 los moles totales de gas generados cuando se haya agotado todo el residuo pirolizable. Este parámetro puede obtenerse a partir de experimentos efectuados a alta temperatura prolongando la reacción hasta que cesa totalmente la emisión de gas (Borinson ET AL., 1989).

Separando variables en la ecuación [A.11] e integrando se tiene:

$$\int_0^t \frac{dm}{m_0 - m} = \int_0^t k \cdot dt \quad [A.13.]$$

de donde se deduce fácilmente la expresión [6.14]

$$\ln \frac{m_0}{m_0 - m} = k \cdot t \quad [A.14.]$$

A partir de la ecuación [A.14], mediante una representación gráfica del primer miembro frente al tiempo y un ajuste por mínimos cuadrados de la recta correspondiente, puede obtenerse la constante cinética de formación de cada gas como la pendiente de dicha recta. Lógicamente, antes, es necesario obtener los moles acumulados de cada gas a diferentes tiempos de reacción mediante integración gráfica de la ecuación [A.6]. El valor correspondiente a m_0 se ha obtenido a partir de experimentos efectuados a elevadas temperaturas (925 °C)