

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

DISEÑO DE UNA PLANTA PARA LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE NEUMÁTICOS DE AUTOMÓVIL FUERA DE USO (NFU's).

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

ISAAC MEZA TRUJILLO

isaac.meza@est.epn.edu.ec

DIRECTOR: ING. ERNESTO HALE DE LA TORRE CHAUVIN M.Sc.

ernesto.delatorre@epn.edu.ec

Quito, Mayo de 2014

© Escuela Politécnica Nacional (2014)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Isaac Meza Trujillo declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Isaac Meza Trujillo

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Isaac Meza Trujillo bajo mi supervisión.

Ing. Ernesto de la Torre Chauvin
DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto (DEMEX-PIS 01-2010), que se ejecutó en el Departamento de Metalurgia Extractiva.

AGRADECIMIENTOS

A ti Dios por guiarme a través de la vida y por brindarme todo tu amor y comprensión, así mismo por permitir culminar con este reto.

A mi familia por su apoyo incondicional, por su entrega y por su compañía durante el transcurso de mi formación personal y profesional.

A mis amigos y compañeros por compartir junto a mí este reto de ser ingenieros entre risas, llantos, ocurrencias y malas noches.

Además un agradecimiento especial al DEMEX, y a todos los que conforman la familia DEMEX por sus enseñanzas y soporte durante la ejecución de este proyecto.

DEDICATORIA

A mi mami DénneCy amiga, guía y pilar fundamental mi vida,
A mi ñaño Joel, Mami Lauri, Papi Jorge, ñaño Roberto y ñaño
Lucho, por su apoyo incondicional en este reto.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	xv
INTRODUCCIÓN	xvi
1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Descripción de la estructura y los componentes de los neumáticos	1
1.1.1 Estructura de un neumático	1
1.1.2 Materias primas y composición química de los neumáticos	3
1.1.2.1 Elastómeros	3
1.1.2.2 Fibras reforzantes	7
1.1.2.3 Aditivos	8
1.1.2.4 Peso de los NFU's	12
1.2 Tratamientos para el reciclaje y valorización de los NFU's	12
1.2.1 NFU's disposición final y sus efectos	13
1.2.2 Situación actual de los neumáticos fuera de uso	14
1.2.2.1 Problemática de los NFU's y su manejo a nivel de la U.E.	14
1.2.2.2 Problemática de los NFU's y su manejo en EE.UU.	15
1.2.3 Los NFU's y su manejo en el Distrito Metropolitano de Quito	16
1.2.4 Mecanismo de reducción de tamaño	18
1.2.4.1 Molienda mecánica a temperatura ambiente	18
1.2.4.2 Molienda criogénica	19
1.3 Estudio del proceso de pirólisis de NFU's	20
1.3.1 Métodos empleados en la caracterización del caucho proveniente de los NFU's	21
1.3.1.1 Análisis elemental del caucho de NFU's	21
1.3.1.2 Contenido de humedad, cenizas, volátiles y carbón fijo en los NFU's	21
1.3.1.3 Influencia del tamaño de partícula en el proceso de pirólisis	22
1.3.2 Rendimiento, propiedades y características de los productos obtenidos de la pirólisis de NFU's	23
1.3.3 Estudio de la pirólisis de los NFU's mediante termogravimetría (TGA)	24
1.3.4 Análisis DSC y termodinámica de la pirolisis de NFU's	26
1.3.5 Modelos cinéticos de la pirólisis de NFU's	27
1.3.6 Modelo matemático para calcular los parámetros cinéticos y contenido inicial de los componentes principales de los NFU's	29
1.4 Técnicas de activación física de carbón proveniente de NFU's	33
1.4.1 Carbón activado, Porosidad y estructura física	33
1.4.2 Estudios de la producción de carbón activado a partir de NFU's	34
1.4.2.1 Estudios de activación física con vapor de agua	35
1.4.2.2 Estudios de activación física con dióxido de carbono	36
1.4.3 Aplicaciones del carbón activado derivado de NFU's	37
1.4.3.1 Aplicaciones a los efluentes líquidos	38

1.4.3.2	Aplicaciones a las corrientes gaseosas	38
1.4.4	Modelos cinéticos de la activación física con CO ₂ y vapor de H ₂ O	39
1.4.5	Cálculo de los parámetros cinéticos del proceso de activación física mediante el modelo cinético de reacción uniforme	40
2	PARTE EXPERIMENTAL	42
2.1	Definición del método de disminución de tamaño de los NFU's	45
2.1.1	Caracterización de los neumáticos fuera de uso	47
2.1.1.1	Determinación de densidad aparente y densidad real	47
2.1.1.1	Contenido de humedad presente en la materia prima	48
2.1.1.2	Contenido de volátiles presente en la materia prima	48
2.1.1.3	Contenido de cenizas presente en la materia prima	49
2.1.1.4	Contenido de carbón fijo presente en la materia prima	50
2.1.1.5	Ángulo de reposo	50
2.1.1.6	Análisis químico de los NFU's mediante microscopia de barrido	50
2.2	Evaluación del comportamiento de los NFU's en el proceso de pirólisis	51
2.2.1	Ensayos de pirólisis en termobalanza	51
2.2.2	Ensayos de pirólisis a escala de laboratorio en mufla eléctrica	52
2.2.2.1	Determinación de la temperatura de trabajo en ensayo de laboratorio	52
2.2.2.2	Determinación del tiempo de residencia en ensayo de laboratorio	53
2.2.3	Ensayos de pirólisis a escala piloto en horno nichols-herrshoff mono solera	53
2.3	Evaluación del comportamiento de los NFU's en el proceso de activación física con CO ₂ y H ₂ O	56
2.3.1	Ensayos de activación física con CO ₂ a escala de laboratorio en horno tubular	56
2.3.1.1	Determinación de la temperatura de activación en ensayo de laboratorio	56
2.3.1.2	Determinación del tiempo de residencia en ensayo de laboratorio	57
2.3.2	Ensayos de activación física con CO ₂ y vapor de H ₂ O a escala piloto en horno nichols-herrshoff	58
2.3.3	Caracterización del carbón activado proveniente de NFU's	58
2.3.3.1	Determinación de Índice de Yodo del carbón activado de NFU's	58
2.3.3.2	Determinación del índice de azul de metileno	59
2.3.3.3	Determinación del índice de melaza-o decoloración de azúcar	59
2.3.3.4	Caracterización de la morfología del carbón activado en polvo	60
2.4	Dimensionamiento de los equipos principales de la planta productora de 10 t/mes de carbón activado	60

2.5	Evaluación económica preliminar de la implementación industrial del proceso de producción de carbón activado de NFU's	62
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
3.1	Caracterización de los neumáticos fuera de uso	64
3.1.1	Muestreo y disminución de tamaño	64
3.1.1.1	Muestreo y pesaje de los NFU's	64
3.1.1.2	Reducción de tamaño de los NFU's	65
3.1.2	caracterización química de los NFU's	65
3.1.2.1	Análisis químico de la materia prima	65
3.1.2.2	Determinación de los contenidos de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo	66
3.1.3	Caracterización física	67
3.2	Evaluación del comportamiento de los NFU's en el proceso de pirólisis	68
3.2.1	Ensayos de pirólisis en termobalanza	68
3.2.1.1	Influencia del tamaño de partícula en la pirólisis de caucho de los NFU's bajo condiciones no isotérmicas	71
3.2.1.2	Influencia de la velocidad de calentamiento en la pirólisis de caucho de NFU's bajo condiciones no isotérmicas	72
3.2.2	Cinética de la pirólisis de las llantas	74
3.2.2.1	Parámetros cinéticos obtenidos para la pirólisis de llantas de desecho a distintas velocidades de calentamiento	74
3.2.3	Deconvolución de los tres componentes mayoritarios presentes en los NFU's	78
3.2.3.1	Determinación del peso inicial de cada componente mayoritario	81
3.2.3.2	Comparación entre la velocidad de degradación experimental y la velocidad de degradación recalculada por el modelo matemático	82
3.2.4	Ensayos de pirólisis a escala de laboratorio	84
3.2.4.1	Influencia de la temperatura de trabajo dentro de la pirólisis a escala de laboratorio	86
3.2.4.2	Influencia de la temperatura sobre la velocidad de degradación de los NFU's bajo condiciones isotérmicas	89
3.2.5	Ensayos de pirólisis a escala de piloto	90
3.3	Evaluación del comportamiento de los NFU's en el proceso de activación física	94
3.3.1	Estudio de la influencia de la temperatura de activación y del tiempo de residencia a escala de laboratorio	94
3.3.2	Cinética de la activación física con CO ₂	99
3.3.3	Evaluación de la temperatura de trabajo en ensayo de activación física con H ₂ O y CO ₂ a escala piloto en el horno Nichols-Herrshoff	100
3.3.4	Caracterización del carbón activado en polvo proveniente del ensayo piloto	102
3.3.4.1	Índice de azul de metileno	102
3.3.4.2	Índice de decoloración de azúcar	103

3.3.4.3	Caracterización de la morfología del carbón activado en polvo	104
3.4	Diseño conceptual y dimensionamiento de equipos principales para una planta de 10 t/mes de CAP de NFU's	105
3.4.1	Estimación del flujo de alimentación y localización de la planta	105
3.4.2	Descripción del proceso de producción de carbón activado pulverizado a partir de NFU's	106
3.4.2.1	Diagrama PFD del proceso de producción de carbón activado partir de neumáticos de desecho	109
3.4.2.2	Dimensionamiento de los equipos de reducción de tamaño	111
3.4.2.3	Dimensionamiento del horno rotatorio	112
3.4.2.4	Dimensionamiento del molino de martillo	117
3.4.2.5	Dimensionamiento del tornillo sin fin de enfriamiento del carbón activado	118
3.4.2.6	Ensacado	119
3.4.2.7	Dimensionamiento de cámara de postcombustión	119
3.4.2.8	Dimensionamiento del caldero	121
3.4.2.9	Dimensionamiento de lavador Venturi	122
3.4.2.10	Dimensionamiento de la torre de absorción	124
3.4.2.11	Diagrama de vista en planta del proceso de producción de carbón activado en polvo a partir de NFU's	125
3.5	Evaluación económica preliminar de la implementación industrial del proceso de producción de carbón activado de NFU's	127
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	132
4.1	Conclusiones	132
4.2	Recomendaciones	135
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
	ANEXOS	150

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Tipos de elastómeros	3
Tabla 1.2.	Distribución de contenido en peso de caucho en un neumático nuevo de automóvil	5
Tabla 1.3.	Composición química de un neumático de automóvil	10
Tabla 1.4.	Composición en peso de los componentes de un neumático de automóvil según varios autores	11
Tabla 1.5.	Peso de neumáticos de desecho según su uso	12
Tabla 1.6.	Análisis elemental del caucho proveniente de NFU's según varios autores	21
Tabla 1.7.	Contenidos de humedad, cenizas, volátiles y carbón fijo presentes en los NFU's según varios autores	22
Tabla 1.8.	Distribución del tamaño de poros	33
Tabla 1.9.	Expresiones de la conversión de carbón durante la activación física con vapor de agua	39
Tabla 3.1.	Peso promedio de neumáticos de desecho (Rin 14)	65
Tabla 3.2.	Análisis químico de trozo de caucho de NFU's mediante MEB-EDX	66
Tabla 3.3.	Contenidos de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo	67
Tabla 3.4.	Densidad real, densidad aparente y ángulo de reposo de los NFU's	67
Tabla 3.5.	Resultados de TGA de la descomposición de llantas a diferentes velocidades de calentamiento	70
Tabla 3.6.	Parámetros cinéticos de los componentes para la pirólisis del caucho para diferentes velocidades de calentamiento	77
Tabla 3.7.	Contenido inicial en peso de cada componente en el caucho evaluado para distintas velocidades de calentamiento	81
Tabla 3.8.	Rendimiento de la pirólisis a distintas temperaturas	85
Tabla 3.9.	Contenido de material volátil, cenizas y carbón fijo del carbón de llantas a distintas temperaturas	86

Tabla 3.10.	Resultados del burn-off e índice de yodo de carbón activado con CO ₂ a 850°C	94
Tabla 3.11.	Resultados del burn-off e índice de yodo de carbón activado con CO ₂ a 900°C	95
Tabla 3.12.	Parámetros cinéticos de la activación física con CO ₂ obtenidos a través del modelo de conversión progresiva	100
Tabla 3.13.	Índice de azul de metileno del carbón activado en polvo producido a escala piloto a partir de NFU's	102
Tabla 3.14.	Índice de decoloración de azúcar de carbón activado producido a escala piloto en el horno Nichols	103
Tabla 3.15.	Identificación de los equipos diseñados	109
Tabla 3.16.	Dimensiones del shredder de neumáticos	111
Tabla 3.17.	Dimensiones del rallador de neumáticos	111
Tabla 3.18.	Dimensiones del separador magnético	112
Tabla 3.19.	Datos empleados en el dimensionamiento del horno rotatorio	112
Tabla 3.20.	Condiciones de operación y dimensiones del horno rotatorio	113
Tabla 3.21.	Requerimientos energéticos del horno rotatorio para la producción de 10 t/mes de carbón activado de NFU's	115
Tabla 3.22.	Composición de los gases no condensables producto de la pirólisis de NFU's	115
Tabla 3.23.	Composición de los gases de salida del horno rotatorio	116
Tabla 3.24.	Dimensiones del molino de martillos para pulverización de carbón activado NFU's	117
Tabla 3.25.	Condiciones de operación y dimensiones del tornillo sin fin con chaqueta de enfriamiento	118
Tabla 3.26.	Condiciones de operación y dimensiones del horno rotatorio	119
Tabla 3.27.	Reacciones de combustión de los gases provenientes del horno rotatorio	120
Tabla 3.28.	Gases de salida de la cámara de postcombustión	120
Tabla 3.29.	Condiciones de operación y dimensiones de la cámara de postcombustión	121
Tabla 3.30.	Condiciones de operación y capacidad del caldero	122

Tabla 3.31.	Datos para diseño del lavador Venturi	123
Tabla 3.32.	Dimensionamiento del lavador Venturi	123
Tabla 3.33.	Datos para diseño de la torre de absorción	124
Tabla 3.34.	Parámetros de diseño de la torre de absorción	125
Tabla 3.35.	Balance energético de los equipos	127
Tabla 3.36.	Ingresos y egresos para la producción de 10 t/mes de carbón activado	128
Tabla 3.37.	Financiamiento de la deuda	130
Tabla 3.38.	Indicadores económicos obtenidos para la producción de carbón activado en polvo a partir de NFU's	131
Tabla A I.1.	Datos para la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno	154
Tabla AII.1.	Peso promedio de neumáticos de desecho (Rin 14)	157
Tabla AII.2.	Resultados de los ensayos de densidad real	158
Tabla AII.3.	Resultados de los ensayos de densidad aparente	158
Tabla AII.4.	Resultados del contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo de la materia prima	159
Tabla AII.5.	Datos obtenidos para la determinación del ángulo de reposo del caucho de NFU's $d_p=2-3$ cm	161
Tabla AIII.1.	Datos de las curvas TGA y DTG de la pérdida de peso de caucho de NFU's en trozos con un $\beta= 10$ K/min	162
Tabla AIII.2.	Resultados de la deconvolución para el primer componente	166
Tabla AIII.3.	Resultados de la deconvolución para el segundo componente	168
Tabla AIII.4.	Resultados de la deconvolución para el tercer componente	171
Tabla AIV.1.	Condiciones de operación para ensayos preliminares de pirólisis a escala de laboratorio	173
Tabla AIV.2.	Resultados de ensayos preliminares de pirólisis a 350, 450 y 550 °C	173
Tabla AIV.3.	Resultados del contenido volátiles, cenizas y carbón fijo de ensayos preliminares	174

Tabla AIV.4.	Condiciones de trabajo para ensayo de pirólisis a escala de laboratorio	175
Tabla AIV.5.	Resultados de la pérdida de peso del caucho de NFU's ensayo de pirólisis a escala de laboratorio	175
Tabla AIV.6.	Condiciones de trabajo para ensayo de pirólisis a escala de laboratorio	176
Tabla AIV.7.	Resultados de la pérdida de peso del caucho de NFU's ensayo de pirólisis a escala de laboratorio	176
Tabla AIV.8.	Resultados del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón pirolizado en ensayo a escala de laboratorio a 450 °C	177
Tabla AIV.9.	Resultados del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón pirolizado en ensayo a escala de laboratorio a 550 °C	179
Tabla AIV.10.	Resultados del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón pirolizado en ensayo a escala piloto a 550 °C	181
Tabla AV.1.	Datos obtenidos de la medición del flujo de CO ₂ a distintas alturas de rotámetro	183
Tabla AV.2.	Condiciones de trabajo para ensayo de activación física a escala de laboratorio T=850 °C	184
Tabla AV.3.	Resultados del burnoff de carbón activado con CO ₂ a 850°C	184
Tabla AV.4.	Resultados del índice de yodo de carbón activado con CO ₂ a 850°C	184
Tabla AV.5.	Condiciones de trabajo para ensayo de activación física a escala de laboratorio T=900 °C	185
Tabla AV.6.	Resultados del burnoff de carbón activado con CO ₂ a 900°C	185
Tabla AV.7.	Resultados del índice de yodo de carbón activado con CO ₂ a 900°C	185
Tabla AV.8.	Hoja de datos ensayo piloto de activación física de carbón pirolizado de llanta en el horno Nichols	186
Tabla AV.9.	Condiciones de trabajo para ensayo de activación física a escala de laboratorio T=900 °C	188
Tabla AV.10.	Resultados del índice de yodo de carbón activado con CO ₂ a 900°C	188
Tabla AVI.1.	Datos obtenidos para la determinación de los parámetros cinéticos de activación física con CO ₂ a 850 °C	189

Tabla AVII.1.	Determinación de la curva de calibración de la absorbancia para la determinación del índice de azul de metileno para carbón activado	190
Tabla AVII.2.	Determinación del índice de decoloración de azúcar del carbón activado producido a escala piloto en el horno Nichols	191
Tabla AVIII.1.	Dimensiones del horno rotatorio	198
Tabla AVIII.2.	Factor para el tipo de carga	200
Tabla AVIII.3.	Factor empírico del material	201
Tabla AVIII.4.	Composición elemental del alquitrán de llantas	202
Tabla AVIII.5.	Cálculo de la temperatura de salida de los gases del caldero	205

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Esquema de los componentes estructurales de un neumático	2
Figura 1.2.	Curado del caucho natural (a) estructura previa a la vulcanización, (b) después de la vulcanización	4
Figura 1.3.	Caucho cis-poli 1,4-isopreno	6
Figura 1.4.	(a) Monómeros de estireno y 1,3 butadieno (b) Fórmula condensada del SBR	6
Figura 1.5.	(a) Monómero de butadieno (b) Fórmula condensada del BR	7
Figura 1.6.	Fibras empleadas en la fabricación de la tela de cuerpo	8
Figura 1.7.	Evolución de los tratamientos de los NFU's en la U.E.	15
Figura 1.8.	Parque automotriz del Distrito Metropolitano de Quito de los últimos 5 años	17
Figura 1.9.	Flujo estimado de neumáticos de desecho generados en el Distrito Metropolitano de Quito durante los últimos 5 años	17
Figura 1.10.	Trituradora de neumáticos de automóvil	18
Figura 1.11.	Efecto del diámetro de partícula sobre las curvas TGA y DTG de llantas	23
Figura 1.12.	Análisis DSC del caucho de NFU's	26
Figura 2.1.	Descripción del proceso de producción de carbón activado a partir de NFU's a escala de laboratorio	44
Figura 2.2.	Sistema manual de reducción de tamaño a temperatura ambiente	45
Figura 2.3.	(a) Corte de los neumáticos para la reducción de tamaño (b) Destalonado y desbandado; (c) Troceado de la banda lateral; (d) Caucho de NFU's troceado ($d_p=2-3$ cm)	46
Figura 2.4.	Esquema de crisol tapado empleado en la pirólisis de caucho	52
Figura 2.5.	Composición de los gases de combustión de propano (C_3H_8) a 0,72 atm	54
Figura 2.6.	Horno Nichols-Herrshoff mono solera	54
Figura 2.7.	Esquema del sistema utilizado en la activación física con CO_2 a escala de laboratorio	56

Figura 3.1.	Análisis TGA y DTG de trozos de caucho ($d_p=2-5$ mm) con $\beta=5$ K/min	68
Figura 3.2.	Análisis TGA y DTG de trozos de caucho ($d_p=2-5$ mm) con $\beta=10$ K/min	69
Figura 3.3.	Análisis TGA y DTG de trozos de caucho ($d_p=2-5$ mm) con $\beta=20$ K/min	69
Figura 3.4.	Análisis comparativo del TGA y DTG del polvo de caucho y trozos de caucho con $\beta=10$ K/min	71
Figura 3.5.	Comparación de las curvas DTG de la pirólisis de NFU's en trozos para distintas velocidades de calentamiento con flujo de $N_2=50$ ml/min	73
Figura 3.6.	Comparación de la conversión del NFU's en trozos ($d_p=2-5$ mm) para distintas velocidades de calentamiento en ensayo de TGA con flujo de $N_2=50$ mL/min	73
Figura 3.7.	Expresión gráfica de la estimación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de NFU's trozos para $\beta=5$ K/min	75
Figura 3.8.	Expresión gráfica de la estimación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de NFU's trozos para $\beta=10$ K/min	76
Figura 3.9.	Expresión gráfica de la estimación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de NFU's trozos para $\beta=20$ K/min	76
Figura 3.10.	Deconvolución de los diferentes componentes que conforman el caucho de los NFU's (trozos $d_p=2-5$ mm) para $\beta=5$ K/min	79
Figura 3.11.	Deconvolución de los diferentes componentes que conforman el caucho de los NFU's (trozos $d_p=2-5$ mm) para $\beta=10$ K/min	80
Figura 3.12.	Deconvolución de los diferentes componentes que conforman el caucho de los NFU's (trozos $d_p=2-5$ mm) para $\beta=20$ K/min	80
Figura 3.13.	Comparación entre la curva DTG experimental y calculada para la pirólisis de NFU's en trozos con $\beta=5$ K/min	83
Figura 3.14.	Comparación entre la curva DTG experimental y calculada para la pirólisis de NFU's en trozos con $\beta=10$ K/min	83
Figura 3.15.	Comparación entre la curva DTG experimental y calculada para la pirólisis de NFU's en trozos con $\beta=20$ K/min	84
Figura 3.16.	Gráfico comparativo de la conversión en función del tiempo para ensayos de pirólisis a escala de laboratorio	87

Figura 3.17.	Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo en función del tiempo de ensayos realizados a 450°C a escala de laboratorio	88
Figura 3.18.	Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo en función del tiempo de ensayos realizados a 550°C a escala de laboratorio	88
Figura 3.19.	Comparación entre las curvas DTG de ensayos de pirólisis en condiciones isotérmicas a escala de laboratorio a 450 y 550 °C	89
Figura 3.20.	Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo en función del tiempo de ensayos realizados a 550°C a escala piloto con $\lambda=0,74$	91
Figura 3.21.	Contenido de volátiles en función de tiempo, comparación entre los ensayos realizados a escala de laboratorio y piloto a 550 °C	92
Figura 3.22.	Contenido de cenizas en función de tiempo, comparación entre los ensayos realizados a escala de laboratorio y piloto a 550 °C	92
Figura 3.23.	Contenido de carbón fijo en función del tiempo de residencia, comparación entre los ensayos realizados a escala de laboratorio y piloto a 550 °C	93
Figura 3.24.	Burn-off en función de tiempo de residencia, comparación entre los ensayos de activación física con CO ₂ realizados a escala de laboratorio	96
Figura 3.25.	Índice de yodo en función de tiempo de residencia, comparación entre los ensayos de activación física con CO ₂ realizados a escala de laboratorio	97
Figura 3.26.	Relación lineal entre el índice de yodo y el burn-off para ensayos de activación física con CO ₂ a 850°C a escala de laboratorio	98
Figura 3.27.	Relación lineal entre el índice de yodo y el burn-off para ensayos de activación física con CO ₂ a 900°C a escala de laboratorio	98
Figura 3.28.	Linealización del $\ln (1-X)$ vs t, para la obtención de parámetros cinéticos de la activación con CO ₂ para 850 y 900 °C a escala de laboratorio	99
Figura 3.29.	Índice de yodo en función de tiempo, comparación entre los ensayos realizados en horno tubular y horno Nichols para ensayos de activación física a 900 °C	101
Figura 3.30.	Fotografías de la morfología del carbón activado en polvo a distintos aumentos empleando MEB-EDX a) 50 x, b) 500 x, c) 2000 x, d) 5000 x	104
Figura 3.31.	Diagrama de bloques del proceso de producción de carbón activado de neumáticos fuera de uso	107

Figura 3.32.	Diagrama PFD de la planta productora carbón activado en polvo de NFU's	110
Figura 3.33.	Diagrama de bloques del balance energético en el horno rotatorio.	114
Figura 3.34.	Esquema de un lavador Venturi	122
Figura 3.35.	Diagrama de vista en planta del proceso de producción de carbón activado en polvo de NFU's	126
Figura A II.1.	Pesaje de un neumático de desecho	157
Figura A II.2.	Esquema de las dimensiones empleadas para determinar el ángulo de reposo	161
Figura AIII.1.	Linealización para la obtención de los parámetros cinéticos del primer componente	167
Figura AIII.2.	Linealización para la obtención de los parámetros cinéticos del segundo componente	169
Figura AIII.3.	Linealización para la obtención de los parámetros cinéticos del tercer componente	172
Figura AV.1.	Esquema empleado en la calibración absoluta para medir gases	182
Figura AV.2.	Curva de calibración del rotámetro para medir flujo de CO ₂	183
Figura AVII.1.	Curva de calibración de la absorbancia para la determinación del índice de azul de metileno para carbón activado	190
Figura AVIII.1.	Diagrama de bloques del horno rotatorio	193
Figura AVIII.2.	Diagrama de bloques del proceso de trituración y clasificación de tamaño de NFU's	196

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I Métodos empleados en la caracterización del carbón activado en polvo producido	151
ANEXO II Caracterización de la materia prima	157
ANEXO III Ficha técnica de la deconvolución de los componentes del caucho de NFU's	162
ANEXO IV Fichas técnicas de los ensayo de pirólisis	173
ANEXO V Fichas técnicas de los ensayos de activación	182
ANEXO VI Ficha técnica del cálculo de los parámetros cinéticos de activación física con CO ₂	189
ANEXO VII Ficha técnica de los ensayos de índice de azul de metileno	190
ANEXO VIII Ejemplo de cálculo para el diseño de la planta y dimensionamiento de los equipos principales	192
ANEXO IX Modelo de pre-factibilidad	206
ANEXO X Cotización de equipos	210

RESUMEN

El presente estudio planteó un proceso para la obtención de carbón activado a partir de NFU's mediante pirólisis y activación física para una capacidad de producción de 10 t de carbón activado en polvo (CAP)/mes. Se efectuaron pruebas en termogravimetría a distintas velocidades de calentamiento y diferentes tamaños de partícula con el objeto determinar los parámetros cinéticos y la composición del caucho de llantas. Se determinó que existen tres zonas de degradación entre 146-549 °C en las cuales se descomponen los distintos componentes de forma independiente e irreversible. Se encontró que el componente más resistente a la degradación fue el caucho sintético, seguido del caucho natural y como componente más volátil los plastificantes y aditivos, manifestando energías de activación de 135,4, 123,9 y 47,7 KJ mol⁻¹ respectivamente. El modelo de deconvolución empleado, determinó que el caucho sintético se encuentra en mayor proporción con un 60,8 %, seguido por el caucho natural con un 32,8 % y por último los plastificantes y aditivos con un 6,1 %.

Los ensayos de pirólisis efectuados a escala de laboratorio y piloto mostraron que para obtener un producto pirolizado con un contenido de carbón fijo superior al 90 %, se requiere de una temperatura superior a los 550 °C y un tiempo de residencia no inferior a los 45 min. El CAP producido a 900 °C durante 540 min en el horno Nichols Herrshoff bajo atmosfera mixta de 12% de CO₂ y 11,35 % de H₂O, mostró un adsorción de yodo de 540 mg I₂/g CA, así mismo exhibió un índice de azul de metileno de 19,1/100 g CA y un índice de decoloración de azúcar de 64,7 UBR.

El estudio de pre-factibilidad de la implementación de la planta industrial estimó que con inversión inicial de 670 219 USD, se tendrá una TIR del 16,81 % y un VAN de 336 550,35 USD, calculados a un horizonte de 10 años y con un tiempo de recuperación de la inversión de 8 años.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, un problema de gran magnitud que afecta al planeta entero de forma directa y con un fuerte impacto es la alta generación de desechos y la carencia de tratamientos integrales que permitan aprovecharlos. Un caso particular de residuos sólidos que requiere una solución urgente son los neumáticos fuera de uso. Se estima que 2,5 millones de toneladas por año se producen en la Unión Europea, 2,5 millones de toneladas en América del Norte y alrededor de 1 millón de toneladas en Japón. También presentan otros problemas como el hecho de que no son degradables por el medio ambiente y son difícilmente compactables a causa de su forma y características mecánicas. Además, ocupan grandes extensiones debido a su baja densidad (Aranda, Murillo, García, Callén, y Mastral, 2007, p. 79; Bascones y Martín, 2003, p. 162).

La acumulación de neumáticos usados en un campo abierto resulta en un desperdicio de un valioso recurso energético, además de un potencial riesgo para la salud, puesto que son un medio propicio para la proliferación de plagas que transmitan enfermedades tropicales tales como dengue, paludismo, etc.; así como, un peligro latente por la posibilidad de que se produzca un incendio de grandes proporciones (Aranda et al., 2007; Suárez, Ling-Ling y Perez, 2004, p. 166).

Varias soluciones para reducir la disposición final en vertederos se han desarrollado. Prácticas de reciclaje de neumáticos, tales como el recauchutado, molienda y el uso de neumáticos como aditivo para las pistas deportivas o carreteras de asfalto son algunos de los tratamientos que se realizan actualmente. Sin embargo, todos ellos tienen desventajas significativas o limitaciones.

El poder calorífico de los neumáticos oscila entre 28-37 MJ/kg, valor comparable al que presentan ciertos carbones de alto rango, por lo que procesos térmicos, como la combustión, pirólisis y gasificación han sido considerados como métodos alternos para la recuperación de energía y materias primas a partir de llantas de desecho (Aranda et al., 2007, pp. 79-80).

Con esta investigación se busca plantear una alternativa de valorización para las llantas usadas, donde los altos índices de generación de residuos y los tratamientos existentes no permiten aprovechar a los NFU's de forma integral. Este estudio pretende aprovechar el caucho existente en las llantas, componente que comprende el 48 % en peso del total de un neumático de automóvil, mediante el diseño de una planta de producción de 10 t de CAP/mes a partir de los NFU's a través de los proceso de pirólisis y activación física. Con el objetivo de producir un carbón activado en polvo con características de adsorción atractivas que permitan emplearlo en el tratamiento de efluentes líquidos.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo es una compilación de información recolectada a través de una minuciosa investigación bibliográfica, concerniente a los neumáticos de desecho, propiedades, estructura y datos estadísticos sobre su generación mundial y local. Además de un resumen de diversos estudios previos, empleados para la valoración energética y el aprovechamiento de los productos de los NFU's, provenientes de procesos de pirólisis y activación física. Con la finalidad de establecer la metodología, que permita obtener carbón activado en polvo como producto final.

1.1 DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA Y LOS COMPONENTES DE LOS NEUMÁTICOS

1.1.1 ESTRUCTURA DE UN NEUMÁTICO

En la actualidad, tanto los neumáticos de vehículo livianos, como los de transporte pesado, son en su mayoría radiales. Estructuralmente, están compuestos de una banda de rodamiento elástica, un cinturón entramado de hilos de metálicos y una disposición de arcos radialmente orientados, sobre una membrana textil inflada. La parte interna del neumático consta de un cuerpo de malla de acero, fibras textiles (rayón, nylon o poliéster) y láminas de cauchos, mientras que capa exterior está compuesta en su totalidad por caucho macizo vulcanizado. (Martinez, Mallo, Lucas, Alvarez, Salvarrey, y Gristo, 2005, p. 2; United Nation Enviromental Programme (UNEP), 2011, p. 6).

En la Figura 1.1 se observa un esquema de la estructura del neumático, el cual se divide en tres zonas. Cada una de ellas posee un diferente contenido de materiales en función de su propósito. La zona de rodaje concentra la mayor proporción del caucho de todo el neumático y alrededor de 50% del contenido metálico. Dentro de esta se encuentra la banda de rodadura (1), que está destinada a ir en contacto con la superficie del camino, tiene una alta resistencia al desgaste y a través de su

labrado (2, 3) proporciona las características de tracción, frenado y adherencia. Los cinturones estabilizadores (4, 5, 6) son los encargados de otorgar rigidez, estabilidad y mejoran la pisada del neumático (Castro, 2008, p. 7; Suárez et al., 2004, p. 166).

La zona de flancos (8) y contrafuerte (9) brinda las características elásticas del neumático. En ella se encuentra la mayor concentración de fibras textiles con las que se forma la tela de cuerpo (7), parte encargada de resistir la presión del aire, soportar la carga y aislar las irregularidades del camino. (Suárez et al., 2004, p. 166; UNEP, 2011, pp. 3-4)

En la zona de talón y cojinete se encuentra la otra mitad del contenido metálico del neumático lo que la hace prácticamente indeformable. El talón (10) es la parte que posee la forma y la estructura que ingresa en el interior del aro, mientras que el cojinete (11) es la porción de caucho que recubre el cordón metálico y es el encargado de proteger el neumático contra la abrasión en el interior del aro. (Castro, 2008, p. 8; UNEP, 2011, pp. 3-4)

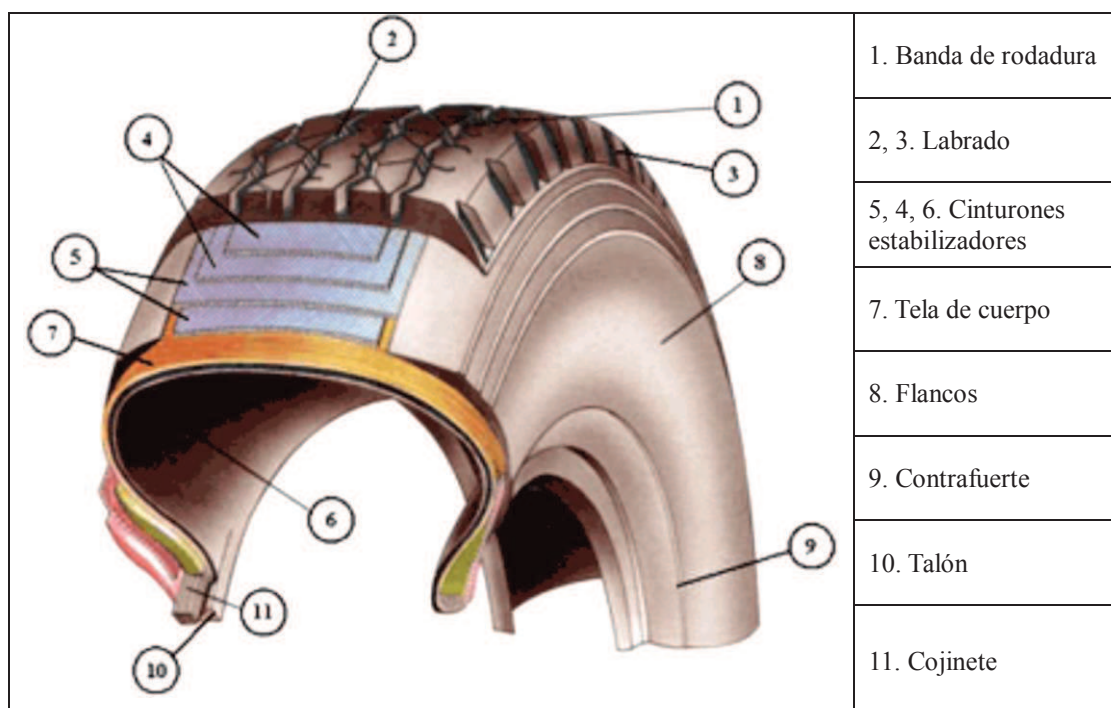


Figura 1.1. Esquema de los componentes estructurales de un neumático (UNEP, 2011, p. 6)

1.1.2 MATERIAS PRIMAS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS NEUMÁTICOS

Los neumáticos son estructuras tubulares complejas, conformados por tres grupos de materias primas: elastómeros, fibras reforzantes (material textil y alambres de acero) y aditivos. Se estima que en su fabricación se emplean alrededor de 200 compuestos (López F., López A., Alguacil y Manso, 2009a, p. 4). El empleo de estos materiales varían en función del uso, dimensiones, diseño, tamaño y propósito del producto final, sin embargo su composición final es similar entre los tipos de neumáticos y fabricantes.

1.1.2.1 Elastómeros

El principal componente de los neumáticos son los elastómeros. Representan entre el 45-48% del peso de las llantas (UNEP, 2011, p. 7). Son materiales poliméricos cuyas dimensiones pueden variar según sea el tipo de esfuerzo al que son sometidos, se caracterizan por su elevada elasticidad, repelencia al agua y resistencia eléctrica (Cano, Cerezo y Urbina, 2007, p. 8).

Tabla 1.1. Tipos de elastómeros

Elastómeros	Caucho Natural	
	Cauchos Sintéticos	Estireno-butadieno (SBR)
		Polibutadieno (BR)
		Isopreno
		Etileno-propileno (EPM-EPDM)
		Isobutadieno-Isopreno (IIR)
		Caucho de nitrilo (NBR)
		Policloropreno (neopreno)
		Cauchos fluorados (CFM-FKM)
		Cauchos de silicona (Q)
		Termoplásticos

(Cano et al., 2007, p. 8)

Los elastómeros están clasificados de acuerdo a su origen: natural o sintético, como se indica en la Tabla 1.1. Los cauchos más utilizados en la manufactura de neumáticos son: caucho natural (NR), polibutadieno (BR), y estireno-butadieno (SBR).

La combinación de los diversos cauchos empleados en la elaboración de los neumáticos se realiza mediante un proceso conocido como vulcanización. Según Smith (2006) “Es el proceso químico por medio del cual las moléculas del polímero se unen mediante enlaces entrecruzados, formando moléculas más largas que restringen el movimiento molecular”. Es decir, mediante el rompimiento de enlaces dobles covalentes dentro de la cadena del polímero y a través de la formación de enlaces entrecruzados de azufre entre las cadenas del polímero se obtiene un caucho curado como se muestra en la Figura 1.2.

Las proporciones de los diversos elastómeros presentes en el caucho vulcanizado están en función de los requerimientos del producto final. Se conoce que la elasticidad proviene del caucho natural mientras que la estabilidad térmica es proporcionada por los sintéticos. Esta combinación de efectos favorece la durabilidad y la capacidad de adaptarse al tránsito que poseen los neumáticos (Castro, 2008, p. 2; Cámara de Comercio de Bogotá, 2006, p 11).

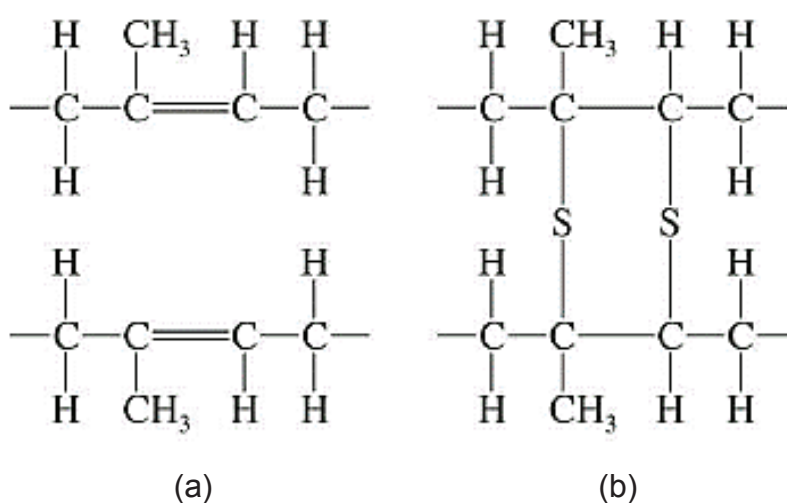


Figura 1.2. Curado del caucho natural (a) estructura previa a la vulcanización, (b) después de la vulcanización

(Cano et al., 2007, p. 8)

En la Tabla 1.2 se muestra la distribución porcentual del caucho presente en los neumáticos, según WRAP (2006), la mayor concentración se encuentra en la banda de rodaje, seguido de los flancos, mientras que la zona con menor contenido es la base. (p. 4)

Tabla 1.2. Distribución de contenido en peso de caucho en un neumático nuevo de automóvil

Sección del neumático	Contenido de caucho (%)
Banda de rodaje	32,6
Base	1,7
Flancos	21,9
Talón	5,0
Aislamiento de cable del talón	1,2
Aislamiento de la fibra textil	11,8
Aislamiento de cinturones estabilizadores	9,5
Forro interior	12,4
Cojinete	3,9
Total	100,0

(Waste & Resources Action Programme (WRAP), 2006, p. 4)

Caucho Natural: Es una suspensión acuosa coloidal conformada entre un 30-36% en contenido por partículas de caucho de 0,5 a 3 mm de diámetro, poco viscosa y de aspecto lechoso. El compuesto que forma el caucho natural es un polímero del metil-butadieno o isopreno. Es obtenido de varias especies de moráceas y euforbiáceas intertropicales, dentro de las cuales se destaca principalmente el *Hevea brasiliensis*, árbol nativo del Amazonas, conocido como árbol de Pará (Cano et al., 2007, p. 8).

El polisopreno es un polímero de cadena larga mezclado con pequeñas cantidades de proteínas, azúcares, lípidos, sales inorgánicas además de otros componentes. Químicamente, presenta la fórmula que se indica en la Figura 1.3, donde n (grado de polimerización) está comprendido entre 2000 y 4500 (Smith, 2006, p. 67).

El caucho natural puede encontrarse en dos formas isómeras (cis y trans), El caucho empleado en la fabricación de los neumáticos está constituido por la formacis-poli (1,4-isopreno) como unidad constitucional repetitiva (UCR).

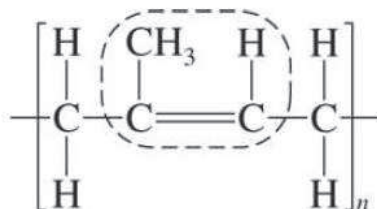


Figura 1.3. Caucho cis-poli 1,4-isopreno
(Cano et al., 2007, p. 7)

Se conoce que aproximadamente el 70% de la mundial de caucho natural va destinada a la industria del neumático. (Carrasco, Cataldo, Cavalieri y Paradossi, 2003, p. 175)

Estireno Butadieno (SBR): Es un copolímero del estireno y el 1,3-butadieno como se muestra en la Figura 1.4. La carga usual de estireno utilizada en la mezcla del caucho es de 25% en peso. La presencia del butadieno en el proceso de vulcanización facilita el entrecruzamiento con el azufre, además faculta la generación del isómero cis que tiene una mayor elasticidad que la del caucho natural (Castro, 2008, p. 35). El estireno permite tener un caucho más duro y más tenaz, permitiendo que no cristalice bajo grandes esfuerzos, razón por la cual el SBR se utiliza entre mayor proporción para la elaboración de la banda de rodamiento, asimismo se emplea en mayor porción dentro de los neumáticos de automóvil debido a su mayor elasticidad.

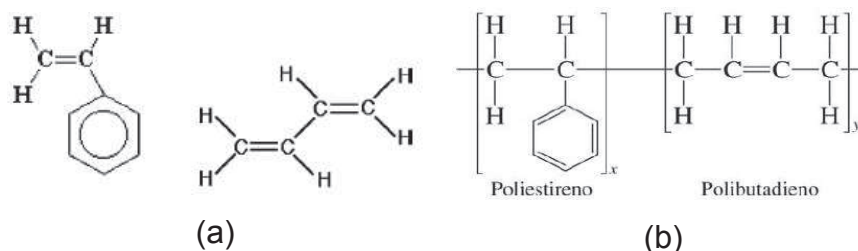


Figura 1.4. (a) Monómeros de estireno y 1,3 butadieno (b) Fórmula condensada del SBR
(Quek y Balasubramanian, 2012, p. 2)

Más de la mitad del caucho sintético del mundo es caucho de estireno-butadieno. Tres cuartas partes de todo el SBR producido entran en el proceso de fabricación de neumáticos. Además es el caucho sintético más ampliamente utilizado a nivel mundial debido a su bajo costo (AtechGroup, 2001, p. 20).

Polibutadieno (BR): En la Figura 1.5 se observa la estructura condensada de este elastómero. El BR brinda a los neumáticos gran resistencia a la abrasión, excelente resistencia en condiciones de baja temperatura, posee un muy buen comportamiento de envejecimiento. Sin embargo, exhibe baja adherencia a una superficie húmeda, generando deslizamiento. Por eso se emplea en mezcla con SBR o NR. Este caucho en mezcla con NR se emplea principalmente en la zona de la cámara de aire o innerliner debido a su baja permeabilidad de gases (Castro, 2008, p.36).

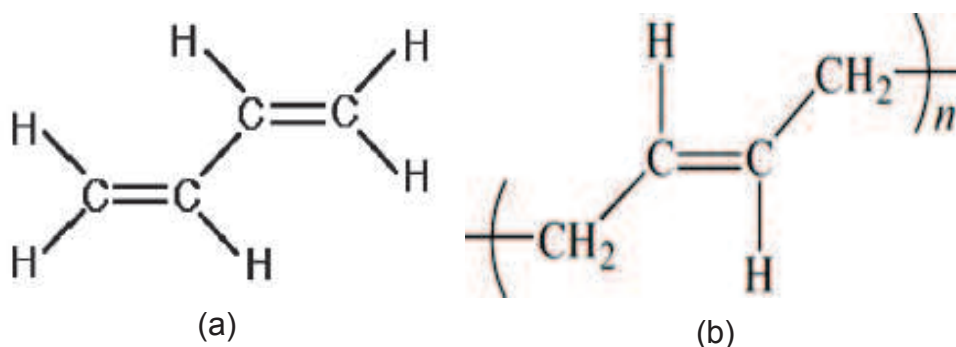


Figura 1.5. (a) Monómero de butadieno (b) Fórmula condensada del BR
(Quek et al., 2012, p. 2)

1.1.2.2 Fibras reforzantes

Textiles o fibras de acero, son utilizados para brindar resistencia estructural a la carcasa del neumático o como componentes de refuerzo a la tracción, además de soportar la presión del aire y aislar las irregularidades del camino (Amari, Themelis y Wernick, 1999, p. 179). Guelorget, Julien. y Weaver, (1993), explican que un estudio realizado en Francia mostró los siguientes resultados de contenido de fibras reforzantes en función del peso total de un neumático: rayón 2,8%, nylon 1,8%, poliéster 0,1% y acero 13% (p. 10).

Fibras textiles: Los materiales empleados para este propósito usualmente son: nylon, rayón y poliéster, sin embargo a lo largo de la historia varias fibras naturales y sintéticas han sido empleadas con este fin, como lo explica Amari et al. (1999), los materiales utilizados para este propósito han progresado de manera constante a partir de algodón natural que luego fue remplazado por rayón artificial y finalmente, fue reemplazado por fibras sintéticas de nylon y poliéster. La Figura 1.6, plasma visualmente lo antes mencionado y expone los ciclos de empleo de dichos materiales, a lo largo de la historia (Carrasco et al., 2003, p. 26; Fleaming, 1979, p.11)

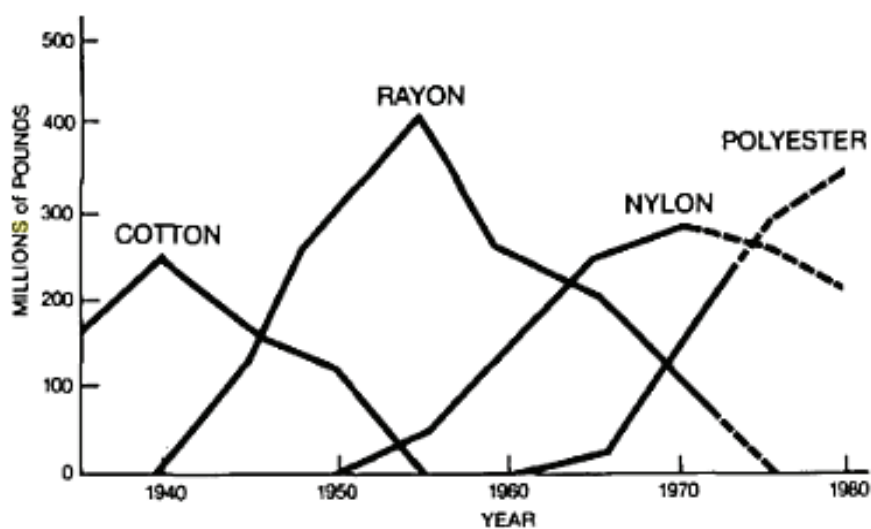


Figura 1.6. Fibras empleadas en la fabricación de la tela de cuerpo (Fleaming, 1979, p. 12)

Alambre de acero: A mediados de los años 90's el uso de cuerdas de neumáticos de acero aumentó considerablemente, ocupando alrededor del 50% del mercado de fibra de refuerzo. El material usado en su construcción son paquetes de hilos de acero de 0,9 a 1 mm de diámetro (Amari et al. 1999, p. 1).

1.1.2.3 Aditivos

Al caucho al ser sometido al proceso de vulcanización, requiere de la adición de diferentes compuestos que actúen sobre las propiedades del material

manufacturado, en función de las especificaciones del fabricante y del uso del producto final.

Acelerantes: Son sustancias que, añadidas en cantidades pequeñas a la mezcla de caucho, aumentan considerablemente la rapidez de vulcanización (Castro, 2008, p. 51).

Antioxidantes: Los antioxidantes se adicionan con el objetivo de evitar el envejecimiento del caucho provocado por la acción del oxígeno, los cuales provocan la ruptura de los dobles enlaces en el interior de la estructura (Castro, 2008, p. 51).

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

Reforzadores: Elevan la resistencia de la goma frente a la abrasión al entrar en contacto con el asfalto. Las cargas de refuerzo son fundamentalmente el negro de carbono y la sílice amorfa precipitada. El negro de humo es el más importante, se obtiene a través de la combustión incompleta a alta temperatura y en ausencia de aire mediante el empleo de hidrocarburos líquidos o gaseosos. (Williams, 2005, p. 115). Permite conseguir un producto más resistente a la rotura y al desgaste. Cabe recalcar que de todo el negro de carbono producido, entre el 90- 95% está destinado a la industria de materiales elastoméricos y alrededor del 80% va a la fabricación de neumáticos y para el recauchutado (Carrasco et al., 2003, p. 124).

Plastificantes: Son sustancias que aceleran la reducción de la viscosidad del caucho durante la masticación. Actúan sólo en la zona de elevadas temperaturas, sin embargo no se conoce su modo de acción. La mayoría son mercaptanos, por lo que cabe suponer que en presencia del oxígeno estas sustancias atacan a los dobles enlaces y dejan grupos terminales R-S al final de las cadenas rotas, favoreciendo de esta forma el proceso de vulcanizado. (Castro, 2008, p. 53).

Azufre: es el agente de vulcanización por excelencia, se emplea generalmente en forma de azufre molido comercial. Este efectúa el curado del caucho una vez que es expuesto a temperatura de operación se utiliza para reticular las cadenas de polímero dentro del caucho y también para endurecer y evitar la deformación excesiva a temperaturas elevadas (Williams, 2005, p.116)

A continuación en la Tabla 1.3 muestra la composición química que poseen los NFU's, se debe considerar que aproximadamente 100 g por llantas pertenecen a elementos altamente contaminante tales como metales pesados y compuestos clorados (UNEP, 2009, p. 8). Mientras que la Tabla 1.4, se resume los resultados encontrados por varios autores, respecto a la composición en peso de un neumático en función de los principales materiales empleados en su fabricación.

Tabla 1.3. Composición química de un neumático de automóvil

Elemento	Porcentaje (%)
Carbono	70
Hidrogeno	7
Azufre	1,3
Cloro	0,2
Hierro	15
Óxido de Zinc	2
Dióxido de Silicio	5
Elemento	Concentración (g/ton)
Cromo	97
Níquel	77
Plomo	60-760
Cadmio	5-10
Talio	0,2-0,3

(UNEP, 2009, p. 8)

Tabla 1.4. Composición en peso de los componentes de un neumático de automóvil según varios autores

	López et al. (2009a)		Guelorget et al. (1993)		Dodds et al. (1983)		Tchobanoglousy Kreith (2002)		WRAP (2006)		Letcher y Vallero (2011)		CC Bogotá (2006)	
	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)
Caucho	Natural	29,59	Natural	17	SBR	62,1	SBR	46,78	47	Natural	15	Natural	14	
			SBR	15,2										
			Polibutadieno	7										
			Butyl	3,7										
		Polvo	0,6											
Acero	ND*	13,1	13,1	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	16,5	16	14	14		
Malla Textil	ND*		Rayón	2,8	ND*	ND*	ND*	5,5	21,5	6	-	-		
			Nylon	1,3										
			Poliéster	0,8										
Negro de humo	29,59	25,8	25,8	31	31	31	45,49	21,5	23	28				
Azufre	0,89	1,5	1,5	1,1	1,1	1,1	1,17	1	1	-				
Óxido de Zinc	2,96	2	2	1,9	1,9	1,9	1,4	1	1	-				
Acido esteárico	0,59	1	1	1,2	1,2	1,2	0,94	-	-	-				
Aditivos y otros	Acelerantes	0,89	Acelerantes	1,8	Acelerantes	0,7	Antioxidante	1,4	7,5	8	17			
	Antioxidante	0,89	Protectores	1,2								Ceras	0,23	
	Aceites	2,37	Aceites	5	Aceites	1,9	Acelerantes	0,75						
	Resinas	2,64	Otros	0,9	Aceites	1,74	Aceites	1,74						

*El autor expresa los porcentajes en base al caucho vulcanizado libre de fibras reforzantes

1.1.2.4 Peso de los NFU's

A continuación en la Tabla 1.5 se muestra el peso promedio de los neumáticos de acuerdo a la categoría de uso.

Tabla 1.5. Peso de neumáticos de desecho según su uso

Tipo de Neumático	Peso medio (kg / neumático)
Automóvil	5,9
Vehículos 4x4	13,2
Vehículos comerciales	10,6
Camiones	52,7
Vehículos agrícolas	12,5
Vehículos agrícolas (ruedas motrices)	64,7
Vehículos industriales (8-15")	22,7
Maquinaria (<12-14")	52,4
Maquinaria (>12-14")	245,4
Motocicletas (>50 cc)	4,1
Motocicletas (<50 cc)	0,8

(López, F., Centeno, T. Á., y Alguacil, F. J., 2012, p. 2)

Según la CC de Bogotá (2006) en promedio una llanta de automóvil pierden por fricción y desgaste en la vía cerca de 2,5 kg, mientras que una llanta de camión tiene una pérdida de peso cercana a los 9,0 kg (p. 23).

1.2 TRATAMIENTOS PARA EL RECICLAJE Y VALORIZACIÓN DE LOS NFU'S

La separación de los materiales originales que componen el neumático es muy complejo; por tal motivo, un enfoque de reciclaje o valorización energética de estos materiales debe considerarse como la mejor manera de aprovecharlos en conjunto. (AtechGroup, 2001, p. 141)

1.2.1 NFU'S DISPOSICIÓN FINAL Y SUS EFECTOS

Los neumáticos presentan problemas únicos y desafiantes de eliminación debido a su tamaño, forma, y propiedades físicas y químicas. Sin embargo, la mayoría de los neumáticos de desecho generados se vierten en sitios abiertos de forma ilegal o en vertederos municipales. El depósito de neumáticos enteros en vertederos consume una gran cantidad de espacio, a causa de que cerca del 75 % del espacio ocupado por un neumático está vacío, además de que su estructura los hace prácticamente incompresible. (Tchobanoglous et al., 2002, p. 11.33).

La acumulación de neumáticos usados en un campo abierto resulta en un desperdicio de un valioso recurso energético, además de un potencial riesgo para la salud y el ambiente. Son un ambiente propicio para la proliferación de plagas que transmiten enfermedades tropicales, tales como dengue, paludismo, etc. (Aranda, et al., 2007, p. 79; Suárez et al., 2004, p. 162)

Otro peligro asociado a los neumáticos de desecho es su propensión a generar incendios. Las emisiones a la atmósfera producto de los incendios de neumáticos han demostrado ser más tóxicas, que los de una fuente de combustión controlada, independientemente de combustible utilizado. Estas emisiones incluyen contaminantes tales como: partículas, monóxido de carbono, SO_x, NO_x y VOC's; entre ellos también se incluyen contaminantes peligrosos, tales como HAP's, dioxinas, furanos, cloruro de hidrógeno, benceno, PBC's y metales pesados (Quek y Balasubramanian, 2009, p. 126; Tchobanoglous et al., 2002, p. 11.33). Por consecuencia se ha puesto exigencias en varios países alrededor del mundo de prohibir prácticas de eliminación convencional de llantas de desecho, como los vertederos y la incineración (Quek et al., 2009, p. 126).

En menor intensidad, el manejo inadecuado de estos residuos tiene un impacto visual, debido al deterioro del paisaje, a causa del almacenamiento inadecuado de los mismos; lo que demuestra entre otras cosas, una desorganización en el tratamiento y manejo de este tipo de desecho.

En virtud de la creciente generación de llantas de desecho y su dificultad para ser eliminados, varias soluciones para reducir la disposición final en vertederos se han desarrollado o están todavía en estudio. Prácticas de reutilización y reciclaje de neumáticos, como el recauchutado, molienda y el uso de caucho molido de neumáticos como aditivo para las pistas deportivas o carreteras de asfalto son métodos empleados para manejar estos residuos (Carrasco et al., 2003, p.168). Sin embargo, todos ellos tienen desventajas significativas o limitaciones. Procesos térmicos, como la combustión controlada, pirólisis y la gasificación han sido considerados como los métodos más atractivos para la recuperación de energía y materias primas a partir de llantas de desecho. (Aranda et al., 2007, p. 80)

1.2.2 SITUACIÓN ACTUAL DE LOS NEUMÁTICOS FUERA DE USO

Se estima que alrededor de 250 millones de coches y camiones se desechan cada año en la Unión Europea, lo que representa alrededor de 2,6 millones de toneladas de neumáticos. Cantidades comparables son generadas en Europa del Este, América del Norte, América Latina, Asia y el Medio Oriente. Por lo tanto se estima que en todo el mundo, más de mil millones de neumáticos de desecho se generan anualmente. (Aylón, Murillo, Fernández-Colino, Aranda, García, Callén, y Mastral, 2007, p. 210; Williams, 2005, p. 116)

1.2.2.1 Problemática de los NFU's y su manejo a nivel de la U.E.

En 2009, la Unión Europea se enfrentó con el reto de gestionar, más de 3,2 millones de toneladas de NFU's. Los mayores volúmenes de neumáticos usados están en los países más grandes como: Alemania, Reino Unido, Francia, Italia, España y Polonia, entre 250 y 600 mil toneladas de llantas son generadas por año. Los países restantes producen alrededor de 100 mil toneladas por año. (ETRMA, 2011, p. 5). En los últimos 15 años, la combinación de valorización energética y de materiales producto de los NFU's se incrementó de 31% a 78% del total de neumáticos usados, mientras que en el mismo período de tiempo la disposición en vertederos se redujo

a un 4% en comparación con el 50% que exista en el año 1996. El recauchutado disminuyó en los últimos años del 12% al 8%, mientras que la reutilización y exportación de neumáticos parcialmente gastados más o menos se mantienen en el mismo nivel (ETRMA, 2012, p. 24). En la Figura 1.7, se resume de forma gráfica la implementación de métodos de aprovechamiento energético y reciclaje en reemplazo a métodos convencionales con es la disposición en vertederos.

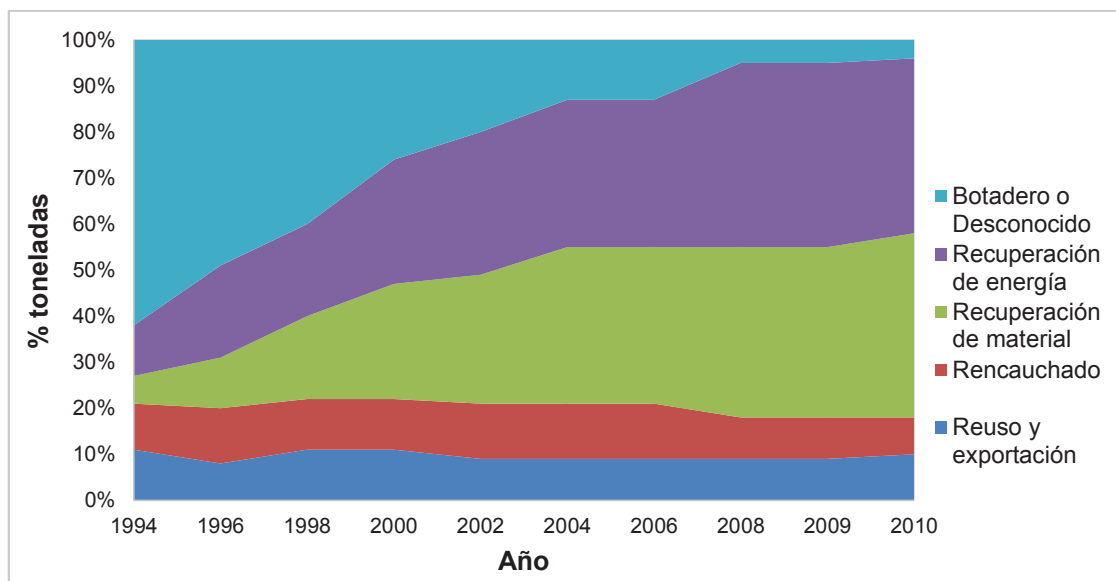


Figura 1.7. Evolución de los tratamientos de los NFU's en la U.E. (ETRMA, 2010, p. 6) modificado

1.2.2.2 Problemática de los NFU's y su manejo en EE.UU.

En los EE.UU., en 2001 se estimó que la producción de llantas de desecho fue de 280 millones de neumáticos. Además, se estima que hay una reserva de 500 millones de neumáticos de desecho a la espera de su eliminación. Los principales métodos de disposición de NFU's en los EE.UU. son: la recuperación de energía en hornos de cemento, empleo como combustible en fábricas de pulpa y papel, e incineradores que representan el 40,9% del total de llantas de desecho. Por otra parte alrededor del 10% de los neumáticos se depositan en vertederos, mientras que 14,2% se utiliza en aplicaciones de ingeniería civil. Aproximadamente el 11,7% de las llantas se reciclan en aplicaciones de cacho molido y el 5,3% se exporta. El 17,9% restante son tratados por diversos métodos, a pesar de los esfuerzos

realizados una proporción significativa (12,5%), todavía se desconoce la vía de eliminación (Williams, 2005, p. 116).

En los EE.UU., los neumáticos recauchutados no se consideran en muchas de las estadísticas de datos de llantas de desecho, ya que se consideran como hallarse aún en uso y sólo son finalmente desechados, cuando no se pueden recauchutar más.

1.2.3 LOS NFU'S Y SU MANEJO EN EL DISTRITO METROPOLITANO DE QUITO

Dentro del DM de Quito no existen estadísticas del flujo de generación de neumáticos de desecho, ni tampoco se cuenta con un inventario ambiental de la cantidad de NFU's existentes dentro de los vertederos municipales. Se conoce de acuerdo a datos proporcionados por Secretaria de Movilidad correspondiente a la revisión técnica vehicular del DMQ; que el parque automotriz de Quito se incrementa anualmente en 40000 vehículos/año. En base a los datos proporcionados por esta entidad, se construyó la Figura 1.8 la cual se muestra el crecimiento del parque automotriz de Quito de los últimos 5 años.

Mediante la utilización de índices de generación calculados para el parque automotriz de Santa Fe de Bogotá (CC de Bogotá, 2006, p. 49), se estimó que alrededor de 3 millones de llantas de desecho que se generaron en el DMQ durante los últimos 5 años, lo que se encuentran reflejados en la Figura 1.9.

Cabe señalar que en la ciudad de Quito y en el Ecuador en general no existe ningún plan de manejo de este tipo de residuos. Según la secretaria de ambiente del municipio de Quito existe cerca de 24 gestores ambientales de menor escala o artesanales cuyo trabajo es la recolección y entrega a gestores calificados, algunos de ellos elaboran productos artesanales en base al caucho de los neumáticos, existe tan solo gestor de a gran escala o tecnificado que está encargado de la recolección y almacenamiento temporal de llantas para reencauche. Fuera de esta

insipiente gestión no se realiza ningún otro tipo de tratamiento para reducir o valorizar este tipo de desecho.

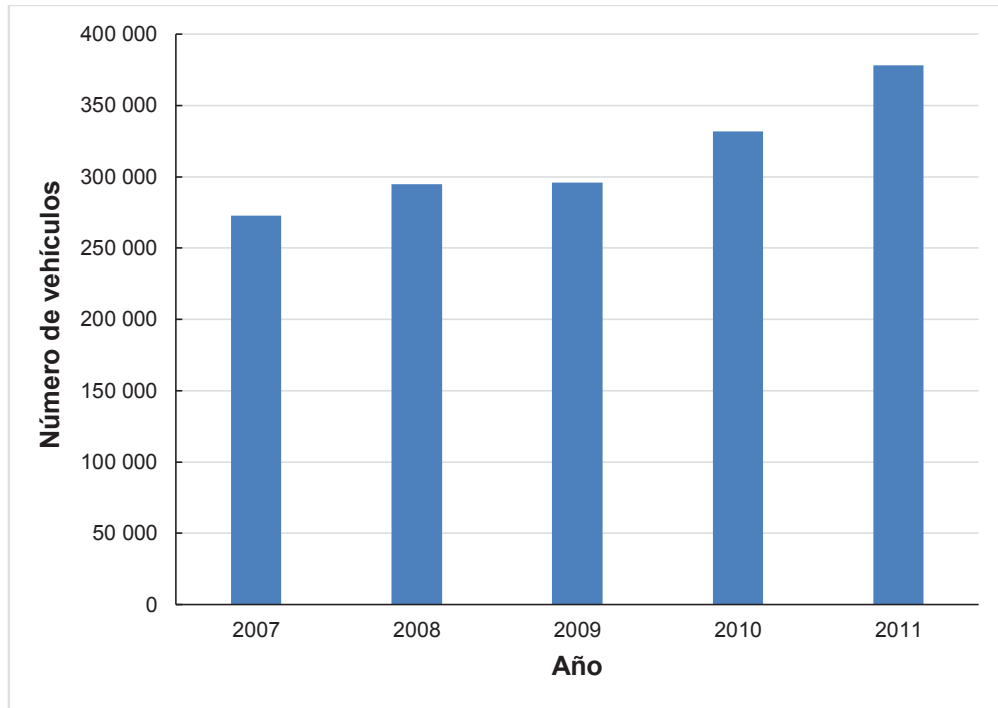


Figura 1.8. Parque automotriz del Distrito Metropolitano de Quito de los últimos 5 años

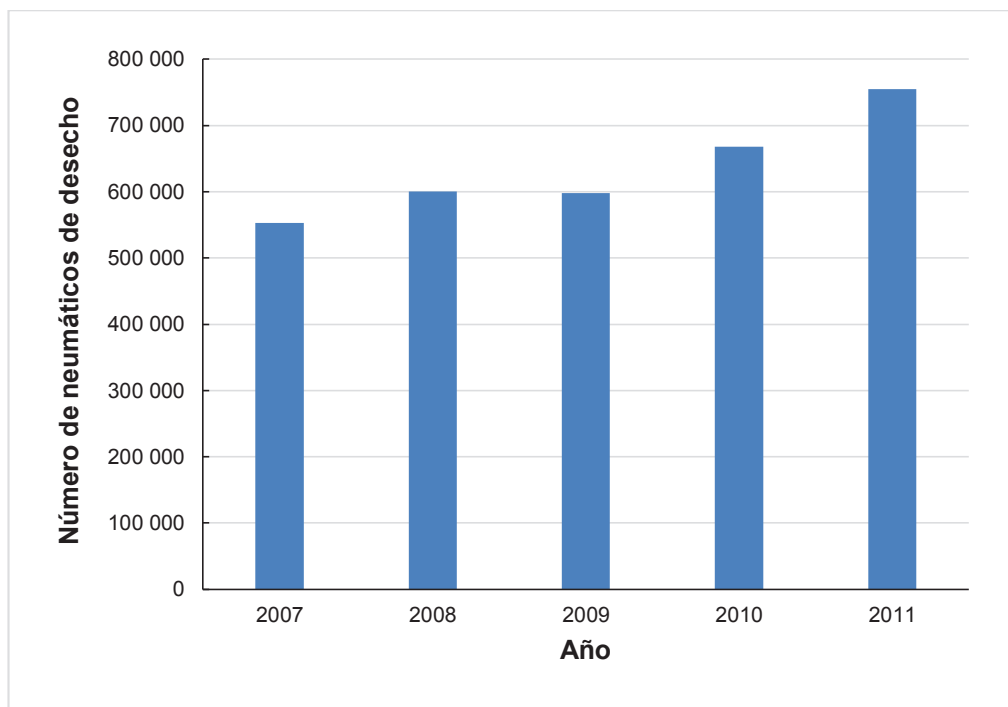


Figura 1.9. Flujo estimado de neumáticos de desecho generados en el Distrito Metropolitano de Quito durante los últimos 5 años

1.2.4 MECANISMO DE REDUCCIÓN DE TAMAÑO

La trituración o “*shredding*” de los neumáticos, se están convirtiendo cada vez más, en un proceso necesario dentro del manejo y tratamiento de este tipo especial de desechos (Tchobanoglous et al., 2002, p. 11.33). En términos generales la reducción de tamaño de llantas de desecho consta de varios procesos subsecuentes de triturado, molienda y pulverización, empleando una serie de trituradoras y molinos, dispuestos en un arreglo de cascada, que desintegran el caucho hasta separarlo de la malla metálica y de la fibra, y hasta obtener tamaños de partícula en el orden de los micrones. Los métodos empleados para producir polvo de caucho son la molienda mecánica a temperatura ambiente, la molienda criogénica y la molienda húmeda.

1.2.4.1 Molienda mecánica a temperatura ambiente

Este tipo de trituración se realiza en cascada, es decir, se trituran las llantas de forma consecutiva hasta alcanzar el tamaño. La maquinaria usada en la etapa inicial consiste en trituradoras formadas por dos o más ejes paralelos de cuchillas que giran a distintas velocidades para favorecer la incorporación del neumático como se observa en la Figura 1.10. La separación de los ejes define el tamaño de los trozos conseguidos.



Figura 1.10. Trituradora de neumáticos de automóvil
(Cano et al., 2007, p. 21)

El proceso de trituración de caucho está generalmente dividido en tres etapas o áreas de reducción:

- *Pre-triturado*: obtiene de los neumáticos enteros unas partículas entre 50 y 150 mm utilizando trituradoras de baja velocidad.
- *Granulado*: reduce los trozos anteriores hasta un mínimo de unos 6 mm utilizando cuchillas rompedoras y trituradoras. Durante esta etapa alrededor del 97 % de metal se encuentra liberado y es separado mediante bandas magnéticas.
- *Fina o pulverizado*: produce un caucho granulado fino, prácticamente polvo de caucho utilizando cuchillas moledoras a altas revoluciones, conocidas como pulverizadores (Suárez et al., 2004, p. 168)

Este método permite la separación de cada uno de los componentes del neumático, aislando el caucho y los metales de los textiles, lo que se traduce en un mejor aprovechamiento de los materiales por su mayor grado de pureza. La mayor ventaja de este proceso es que se obtienen productos de buena calidad con un reducido número de etapas de proceso (CC de Bogotá, 2006, p. 41)

Se debe tener en cuenta que para que una planta de reciclado funcione de forma eficiente debe ser proporcional al volumen de NFU's que existan en la zona, teniendo en cuenta que no es rentable transportar neumáticos a más de 300 Km (Cano et al., 2007, p. 23).

1.2.4.2 Molienda criogénica

La trituración criogénica consiste en congelar con nitrógeno líquido a muy bajas temperaturas (-200°C), el caucho se fragiliza desapareciendo su elasticidad característica siendo posible, por tanto, desintegrarlo fácilmente. Los trozos (*shreds*) congelados pasan por un molino de impacto donde son molidos en elementos más finos que 1 mesh. El polvo obtenido se seca, se separan la fibra y el metal y se clasifica el polvo según los tamaños obtenidos. La forma, tamaño,

distribución de tamaños y características superficiales de las partículas de caucho molidas obtenidas por molienda criogénica son diferentes a las obtenidas por molienda a temperatura ambiente. (Cano et al., 2007, p. 23)

Por otra parte Cano asegura que el consumo energético de la molienda criogénica respecto de la mecánica son similares, contrario, por ejemplo, para una planta de 35.00 toneladas/año consumiría 400Kw/h o ligeramente inferiores, sin embargo hay que añadirle el gasto de nitrógeno, que se estima en 0.5-0.9 Kg N₂ /Kg caucho molido (2007, p. 24).

1.3 ESTUDIO DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE NFU's

La desgasificación de los residuos generados por la actividad humana, como los son plásticos y neumáticos, es uno de los mayores desafíos del siglo 21 y su avance tecnológico es crucial para el desarrollo sostenible. Esta valoración debe realizarse siguiendo vías que contribuyan a un mejor aprovechamiento de las materias primas que atenúen el cambio climático y que permitan reducir el consumo de combustibles fósiles (López, Aguado, Olazar, Arabiourrutia y Bilbao, 2009, p. 2649).

La pirólisis es la degradación térmica de cualquier material con alto contenido de carbono. La pirólisis analítica, es aquella que se realiza con fines de investigación, en condiciones de atmósferas inertes con el uso de gases como nitrógeno, helio o argón. Por otra parte, a nivel industrial la pirólisis no siempre se realiza en atmósferas inertes y esta puede ser remplazada por atmósferas reductoras (Gómez. Klose y Rincón, 2008, p. 11)

La pirólisis de llantas de desecho produce gases con alto poder calorífico, líquidos de alta densidad de energía y un residuo sólido con alto contenido de carbono. La viabilidad de su aplicación industrial requiere maximizar conjuntamente la eficiencia de proceso de pirólisis y la valorización de cada corriente de producto (Zhang, Wang, Ma y Chang, 2008, p. 2302).

1.3.1 MÉTODOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL CAUCHO PROVENIENTE DE LOS NFU's

1.3.1.1 Análisis elemental del caucho de NFU's

Es un análisis de gran interés para la caracterización de materia prima como precursora para la producción de carbón activado. Este método caracteriza el material, mediante la determinación de los contenidos de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre. Por diferencia se calcula el contenido de oxígeno (Gómez et al., 2008, p. 20). A continuación, en la Tabla 1.6 se han resumido los resultados obtenidos por varios autores, respecto de los elementos componen un neumático.

Tabla 1.6. Análisis elemental del caucho proveniente de NFU's según varios autores

Autor	Contenido en peso (%)				
	C	H	N	S	O
Conesa, Gullón, Font y Jauhiainen (2004)	89,4	7,0	0,2	2,0	-
Kim et al. (1995)	85,9	8,0	0,4	1	2,3
Aranda et al. (2007)	85,0	7,6	0,5	1,0	-
Ariyadejwanich, Tanthapanichakoon, Nakagawa, Mukai y Tamon (2003)	84,2	12,0	1,1	2,1	0,6
Koreňová, Z., Haydary, J., Annus, J., Markoš, J., & Jelemenský (2007)	81,2	7,4	0,5	2,0	8,9
Wey y Liou (1995)	85,00	7,8	0,6	1,5	1,8

1.3.1.2 Contenido de humedad, cenizas, volátiles y carbón fijo en los NFU's

Este tipo de análisis permite determinar la cantidad de material que puede ser gasificado, al igual, determina la porción del material que permanece sólido y que para este estudio representa un factor fundamental.

A continuación en la Tabla 1.7 se resume los resultados obtenidos por varios autores, con respecto a los contenidos de humedad, material volátil, ceniza y carbón fijo en el caucho de los neumáticos. Dichos resultados oscilan en valores semejantes, a pesar de que las llantas son materiales complejos y heterogéneos,

que resultan independientes del origen o fabricante. El único resultado discrepante es el expuesto por Koreňová et al. (2007) que exhibe la presencia de un alto contenido de cenizas y un decrecimiento en el contenido de material volátil.

Tabla 1.7. Contenidos de humedad, cenizas, volátiles y carbón fijo presentes en los NFU's según varios autores

Autor	Contenido en peso (%)			
	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbón fijo
Conesa et al. (2004)	0,9	65,5	3,7	29,4
Kim et al. (1995)	0,8	66,5	2,4	30,3
Aranda et al. (2007)	0,64	64,46	4,9	30,0
Koreňová et al. (2007)	1,7	51,6	17,0	27,7
Quek y Balasubramanian (2009)	1,1	63,8	2,9	32,5

1.3.1.3 Influencia del tamaño de partícula en el proceso de pirólisis

Dentro de las características físicas, el tamaño de grano tiene una influencia importante en la carbonización. Entre mayor sea el tamaño, mayor es el tiempo necesario para que la materia volátil abandonen la partícula. Igualmente, un mayor tamaño de partícula, genera la presencia de gradientes térmicos (Gómez, et al., 2008, p. 33).

De acuerdo con Miranda, Segovia y Sosa (2006), el tamaño de partícula tiene una influencia significativa dentro de la degradación térmica. Ensayos realizados con caucho de NFU's en polvo y trozos en un equipo TGA con 6 mg de muestra y con un flujo de gas N₂ de 60 mL / min, mostraron que la llanta en trozo se degrada a mayor temperatura, desplazando la curva DTG hacia la derecha. También se puede observar que la rapidez de volatilización de los plastificantes representado por el primer pico disminuye, mientras que para el caso del NR y SBR representados por el segundo y tercer pico respectivamente aumenta (p. 13). El retardo en la volatilización del plastificante se debe al incremento en la temperatura de degradación del caucho a causa del incremento del gradiente térmico, como se muestra en la Figura 1.11.

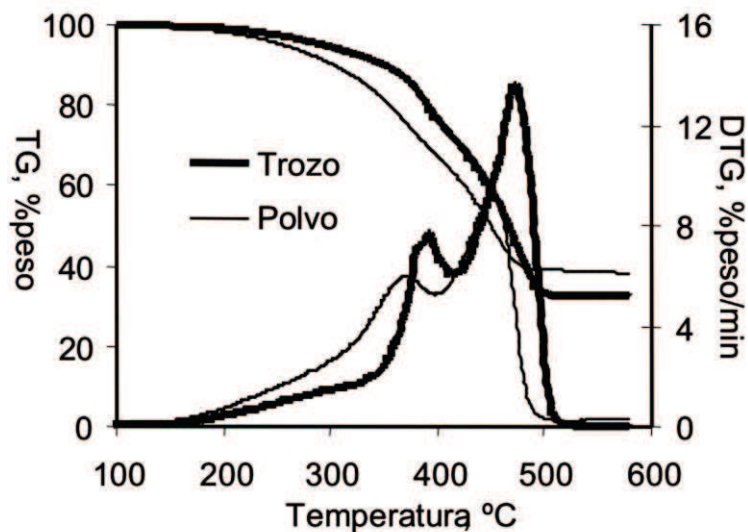


Figura 1.11. Efecto del diámetro de partícula sobre las curvas TGA y DTG de llantas (Miranda et al., 2006, p. 14)

1.3.2 RENDIMIENTO, PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA PIRÓLISIS DE NFU'S

Generalmente, las fracciones de productos obtenidos a partir de la pirólisis de llantas de desecho oscilan entre: un 30-40% para el char, 50-60% de aceite pirolítico y piro-gas entre 4-15%. ; (Laresgoiti, Caballero, de Marco, Torres, Cabrero, y Chomón, 2004; p. 918; Olazar, Aguado, Arabiourrutia, Lopez, Barona y Bilbao, 2008, p. 2016; Juma, Koreňová, Markoš, Annus y Jelemenský, 2006, p. 26; Conesa, J. A., Marcilla, A., Caballero, J. A., y Font, R., 2001, p.317; Chang, 1996, p. 125; Cunliffe y Williams, 1998, p.150).

Los rendimientos de cada producto varían en función de las condiciones y equipos empleados para cada estudio. Sin embargo las variaciones en los rendimientos cesan a temperaturas superiores a los 500 °C (González, Encinar, Canito y Rodríguez, 2001, p. 667; Teng, Serio, Wojtowicz, Bassilakis, y Solomon, 1995, p. 3015)

La fracción sólida obtenida en el proceso de pirólisis contiene un alto contenido de carbón fijo y materia inorgánica (cenizas). Este char tiene varias aplicaciones

potenciales, empleándolo como negro de carbono para la fabricación de caucho, o bien como materia prima para producir carbón activado. El poder calorífico medio que presenta este sólido carbono es de alrededor de 28 MJ/kg (Berrueco, Esperanza, Mastral, Ceamanos, García-Bacaicoa, 2005, p. 249)

El piro-gas tiene un poder calorífico de entre 34-40 MJ/Nm³, comparable con combustibles convencionales, lo que le permite sostener el proceso de pirólisis y compensar las pérdidas de calor producidas en el proceso (Aylón, Murillo, Fernández-Colino, Aranda et al., 2007, p. 210). Los gases presentes mayoritariamente en el piro-gas son H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂S, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ y C₄H₆ (González et al. 2001 p. 776; Conesa et al., 2004, p. 3189; Laresgoiti, M. F., de Marco, I., Torres, A., Caballero, B., Cabrero, M. A., y Chomón, 2000, p.43; Williams, Besler y Taylor, 1990, p. 1474)

El líquido pirolítico está compuesto por hidrocarburos alifáticos y aromáticos y compuestos hidroxilo entre los que han sido incluido: benceno, tolueno, xileno, estireno, limoneno, indano, indeno, naftaleno, fluoreno, y fenantreno, viniloalquenos, alcanos. El alto contenido de BTX y el limoneno le otorga un alto poder calorífico de 39-44 MJ/kg, que ha promovido estudios sobre su uso para la sustitución de combustibles líquidos convencionales y como fuente de productos químicos y materias primas para la industria petroquímica (Conesa et al., 2004, p. 3189; Islam, Haniu, y Alam Beg, 2008; p. 3116; Olazar et al, 2008, p. 2016).

1.3.3 ESTUDIO DE LA PIRÓLISIS DE LOS NFU'S MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA (TGA)

El estudio cinético de la pirólisis de llantas es de gran importancia debido a que constituye la etapa previa al desarrollo de procesos de descomposición térmica a mayor escala. La cinética de degradación de materiales ha sido estudiada por termogravimetría (TGA), varios autores han encontrado similitudes dentro de sus resultados obtenidos (Yang, Kaliaguine y Roy, 1993 p. 213; Leung y Wang, 1999; p. 3109; Conesa, Marcilla, Caballero y Font., 2001, p. 409).

La termogravimetría es una metodología empleada en la cuantificación de la pérdida de peso de una muestra en función del tiempo y de la temperatura. La pirólisis de llantas ha sido estudiada durante varias décadas por diversos investigadores a nivel laboratorio y a escala industrial. Bouvier, Charbel, y Gelus, (1987) reportaron una sola etapa de degradación para la pirolisis de llantas bajo condiciones isotérmicas y propusieron una reacción de primer orden. Los autores obtuvieron una energía de activación aparente de 125.5 kJ/mol y un factor de frecuencia de $1.08 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ usando las curvas TGA y DTG (pp. 209-213). Por otra parte, Kim et al. (1995) propusieron que los 3 componentes de la llanta se degradan de manera independiente y sin interacción, siguiendo una reacción irreversible y de primer orden (p.509).

Yang et al. (1993), empleados los datos de las curvas DTG, desarrollaron un modelo matemático con el cual identificaron y cuantificaron los principales elastómeros empleados en la fabricación de la llanta (SBR, NR, BR) y plastificantes, (p. 213). Teng et al. (1995) emplearon un modelo matemático de tres etapas para evaluar la cinética del material volátil durante la pirólisis de NFU's (p. 3106).

González et al. (2001) estudió la cinética de la descomposición térmica de la materia prima utilizando métodos termogravimétricos isotérmico y no isotérmico a diferentes temperaturas (400-600 °C) y tasas de calentamiento (5-50 K min⁻¹). Los resultados indicaron que el proceso de pirólisis isotérmica consta de una sola etapa de descomposición, mientras que, ensayos no isotérmicos reflejaron tres etapas de descomposición. (p. 667)

Basándose en las características de evaporación de los componentes individuales se han considerado dos etapas de degradación. Se asume que en la primera etapa a la temperatura comprendida entre 250 y 380 °C, aceites, plastificantes y aditivos e pierden. Mientras que en la segunda etapa entre los 400 a 550 °C NR, SBR y BR se descomponen (Juma et al. 2007, p. 149).

Brazier y Nickel (1975) atribuyeron la primera etapa de degradación de (150-310 °C) a la evaporación de aceites y plastificantes incluidos en el neumático,

mientras que segunda y tercera etapas corresponden a la degradación de los elastómeros. La temperatura de la degradación del caucho natural corresponde a los 373 °C, mientras que los cauchos sintéticos en su mayoría el SBR se descompone entre 430-450 °C dependiendo del contenido de estireno. La pérdida total de peso es superior al 60% de la masa inicial, la porción restante está constituida por carbón y cenizas. La degradación térmica se lleva a cabo entre 280-480 °C y finaliza cuando la temperatura es de 500 °C o superior (p. 663)

1.3.4 ANÁLISIS DSC Y TERMODINÁMICA DE LA PIROLISIS DE NFU'S

En el caso de los NFU's, que son materiales de múltiples componentes y heterogéneo, hay poca información disponible de las reacciones químicas implicadas en la pirólisis. El TGA y la medición DSC son métodos que proporcionan una información global de los balances de masa y energía en una pequeña muestra del material. Algunas de las reacciones pueden ser exotérmica, otras endotérmica, de acuerdo con el rango de temperatura en la Figura 1.12 se observa dicho comportamiento. (Napoli, Seudaus, Lecomte y Castillo, 1997, p. 555)

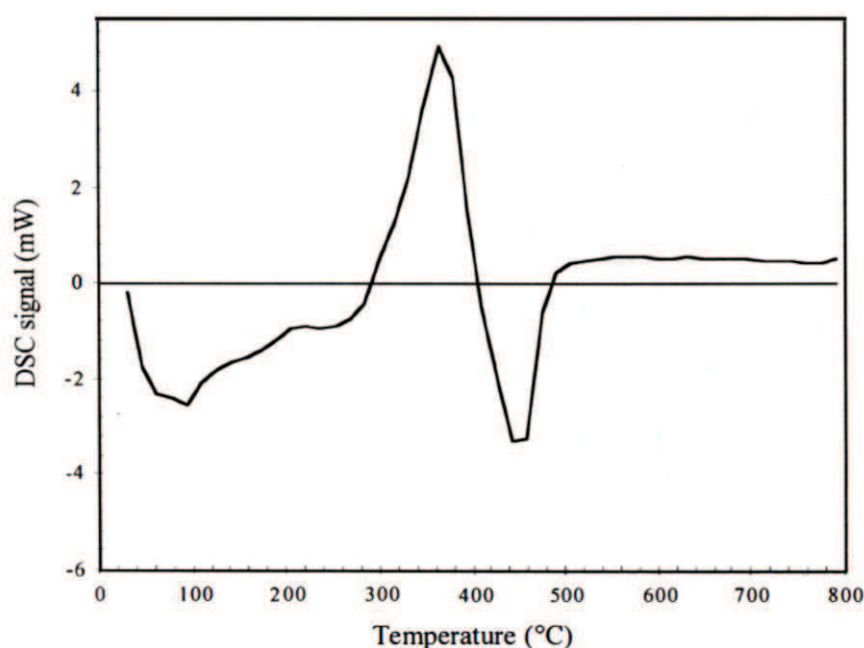


Figura 1.12. Análisis DSC del caucho de NFU's
(Napoli et al., 1997, p. 568)

Para la pirólisis de neumáticos de desecho, la degradación exhibe una reacción exotérmica entre dos etapas endotérmicas. La pérdida de masa se produce a partir de los 200 °C, pero la degradación térmica (ablandamiento y licuefacción) comienza casi a temperatura ambiente (Yang, Tanguy y Roy, 1995, p. 1910). Yang et al. (1995), hacen una clara diferenciación entre la pérdida de peso asociada con la degradación térmica con respecto a la pérdida por volatilización de los elastómeros (1995, p. 1916)

1.3.5 MODELOS CINÉTICOS DE LA PIRÓLISIS DE NFU'S

Aunque varios estudios fundamentales sobre la pirólisis de llantas de desecho se han realizado en los últimos años, los mecanismos implicados en el proceso de pirólisis aún no se entienden completamente. Modelar la cinética del proceso de degradación térmica de los neumáticos puede proporcionar una visión de los mecanismos responsables de la pirólisis de neumáticos y predecir posibles dificultades en un reactor de pirólisis (Mui, Ko y McKay, 2004, p. 2796). El hecho de que la pirólisis de es un fenómeno multietapa y multicomponente está ampliamente aceptado (Unapumnuk, Keener, Lu, y Khang, 2006, p. 626).

El modelado de la pirólisis de los neumáticos depende casi exclusivamente de los datos de TGA y DTG, donde se usan las ecuaciones del modelo para la deconvolución de los picos en los termogramas (Quek et al., 2012, p. 2). Un gran número de modelos cinéticos se han desarrollado para el estudio de mecanismo de pirólisis y parámetros cinéticos (Teng et al., 1995, p. 3105).

La mayoría de modelos de pirólisis asumen una velocidad de reacción limitada por la reacción química y no consideran las limitaciones de transferencia de masa y de calor en un reactor. Por lo tanto, la velocidad de reacción se describe mediante la siguiente ecuación:

$$r=kC^n \quad [1.1]$$

Donde:

r	Velocidad de reacción
k	Constante de reacción
C	Concentración másica
n	Orden de la reacción

Es común, que los investigadores empleen en el modelado de la cinética de las reacciones de pirólisis, una reacción de primer orden que se basa en la ecuación de Arrhenius; para el análisis de los datos de la descomposición de los neumáticos (Mui et al., 2004, p. 2796). La que establece que a la constante de reacción como:

$$k=A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad [1.2]$$

Donde:

A	Coficiente pre-exponencial
Ea	Energía de activación [J/mol]
R	Constante universal de gases [8,314 J/mol K]
T	Temperatura de reacción [K]

Al reemplazar la ecuación [1.2] en la ecuación [1.1], se obtiene el modelo cinético clásico de la pirólisis como función de la temperatura y de la concentración másica.

$$r=A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)C^n \quad [1.3]$$

Para este caso la concentración másica es sustituida por una fracción normalizada de peso de la muestra de caucho que ha sido descompuesta,

$$X=\frac{m_o-m_t}{m_o-m_\infty} \quad [1.4]$$

Donde m_o , m_∞ y m_t son la masa inicial de muestra, la masa de residuo solido final y la masa a cualquier tiempo durante la pirolisis respectivamente.

Por lo tanto, la velocidad de reacción, se establece como la tasa de pérdida de peso con respecto al tiempo. Y se considera que para condiciones isotérmicas puede ser determinada de la siguiente forma:

$$\frac{dX}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} (1-X)^n \quad [1.5]$$

Mientras que para condiciones no isotérmicas la velocidad de calentamiento permanece constante $\beta = dT/dt$, obtenido:

$$\frac{dX}{dT} = \beta A e^{-\frac{E_a}{RT}} (1-X)^n \quad [1.6]$$

Para hacer uso de este modelo matemático, se debe tomar en cuenta:

- Los componentes mayoritarios como plastificantes, caucho natural y cauchos sintéticos, se descomponen térmicamente de forma independiente, sin interacciones entre ellos.
- Cada reacción de descomposición sigue un solo mecanismo y es irreversible.
- Solo los datos de la curva DTG son requeridos para la estimación la composición inicial del neumático, así como la velocidad de volatilización de cada componente, además de sus parámetros cinéticos

1.3.6 MODELO MATEMÁTICO PARA CALCULAR LOS PARÁMETROS CINÉTICOS Y CONTENIDO INICIAL DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES DE LOS NFU'S

La ecuación general que expresa la velocidad de descomposición o degradación térmica de los NFU's es descrita como:

$$\frac{dW_a}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dW_i}{dt} = - \sum_{i=1}^n k_i W_i \quad [1.7]$$

Donde $W_a = W_t - W_\infty$ que corresponde a la porción degradable del peso de llanta a cualquier tiempo; W_t el peso del caucho a cualquier tiempo; W_∞ corresponde al peso del carbón residual; W_i es el peso del componente degradable i a cualquier tiempo; k_i es la constante cinética correspondiente al componente i , cabe recalcar que W_a y dW_a/dt , pueden ser directamente obtenidos de las curvas TGA y DTG respectivamente.

Como se sabe el caucho está compuesto de varios componentes. Y cada uno de ellos exhibe sus propios parámetros cinéticos característicos. Además, existen zonas de temperatura propias en las que reflejan la descomposición única de cada componente. La descripción cinética de las curvas TGA y DTG para n componentes se muestra a continuación:

$$\beta \frac{dW_a}{dT} = \beta \sum_{i=1}^n \frac{dW_i}{dT} = - \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) W_i \quad [1.8]$$

Obteniendo el logaritmo natural de la ecuación [1.8] y dividiéndola para $-W_a$ se tiene:

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_a} \frac{dW_a}{dT}\right) = \ln\left\{ \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \frac{W_i}{W_a} \right\} \quad [1.9]$$

Se puede asumir que el caucho de neumático está compuesto por dos compuestos mayoritarios, los cuales se descomponen con reacciones independientes y además poseen diferentes velocidades de degradación con respecto a la temperatura. El compuesto 1 ha sido considerado como más difícil de descomponer, sugiriendo su degradación a la zona de altas temperaturas. Se considera que en la zona de altas temperaturas solo se descompone el menos volátil (componente 1), debido a que el componente 2 para esta etapa ya está totalmente degradado. La región de temperaturas medias es responsable de la descomposición de ambos componentes, mientras que en la zona de bajas temperaturas se considera que solo el componente 2 se degrada. Para el caso de 2 componentes la ecuación [1.9] puede ser escrita como:

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_a} \frac{dW_a}{dT}\right) = \ln\left\{A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \frac{W_1}{W_a} + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \frac{W_2}{W_a}\right\} \quad [1.10]$$

Para la zona de altas temperatura el contenido del componente 2 es despreciable por ende $W_2 \approx 0$ y $W_a = W_1$. Por lo cual la ecuación [1.10] se reescribe:

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_1} \frac{dW_1}{dT}\right) = \ln(A_1) - \left(\frac{E_1}{R}\right) \frac{1}{T} \quad [1.11]$$

Por otra parte la ecuación correspondiente a la zona de bajas temperaturas, la descomposición del componente 1 se considera despreciable comparándola con respecto al componente 2. Por ende se considera la tasa de descomposición despreciable $dW_1/dT \approx 0$.

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_2} \frac{dW_2}{dT}\right) = \ln(A_2) - \left(\frac{E_2}{R}\right) \frac{1}{T} \quad [1.12]$$

Tomando el lado izquierdo de la ecuación [1.10] y graficando versus el recíproco de la temperatura, dos líneas rectas pueden ser graficadas haciendo uso de las ecuaciones [1.11] y [1.12], para las zonas de altas y bajas temperaturas respectivamente. La pendiente de la curva de alta temperatura permite obtener la energía de activación, mientras que la intersección con el eje y arroja el valor del factor de frecuencia para el componente 1. Sin embargo, para poder obtener los parámetros cinéticos del segundo componente se requiere del cálculo de W_2 y dW_2/dT ya que su obtención gráfica no es posible a través de las curvas TGA y DTG.

La ecuación cinética del componente 1 puede ser descrito como:

$$-\beta \frac{dW_1}{dT} = -A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) W_1 \quad [1.13]$$

Integrando la ecuación [1.13] se tiene:

$$\int_{W_{1.0}}^{W_1} \frac{dW_1}{dT} = -\frac{A_1}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) dT \quad [1.14]$$

La resolución de este tipo de ecuación se resuelve mediante el método de Coats y Redfern aproximando el lado derecho de la ecuación [1.14] a:

$$-\frac{A_1}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) dT \approx -\frac{A_1 RT^2}{\beta E_1} \left[1 - \frac{2RT}{E_1} + 4\left(\frac{RT}{E_1}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad [1.15]$$

Así, W_1 es expresado como:

$$W_1 = W_{1.0} \exp\left\{-\frac{A_1 RT^2}{\beta E_1} \left[1 - \frac{2RT}{E_1} + 4\left(\frac{RT}{E_1}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)\right\} \quad [1.16]$$

Sabiendo que W_1 es igual a W_a a las altas temperaturas $W_{1.0}$ se obtenido de:

$$W_{1.0} = W_a \exp\left\{-\frac{A_1 RT_h^2}{\beta E_1} \left[1 - \frac{2RT_h}{E_1} + 4\left(\frac{RT_h}{E_1}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{E_1}{RT_h}\right)\right\} \quad [1.17]$$

De la misma forma se puede proceder para obtener la velocidad de descomposición del componente 2, restado dW_1/dT de la curva de DTG dW_a/dT y considerar que W_2 se calcula a través de la sustracción de W_1 de W_a . Por tanto el peso inicial del segundo componente se enuncia como:

$$W_{2.0} = (W_a - W_1) \exp\left\{-\frac{A_2 RT_m^2}{\beta E_2} \left[1 - \frac{2RT_m}{E_2} + 4\left(\frac{RT_m}{E_2}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{E_2}{RT_m}\right)\right\} \quad [1.18]$$

Donde T_m corresponde a la temperatura en la zona de temperaturas medias; W_2 puede ser expresado de la siguiente manera:

$$W_2 = W_{2.0} \exp\left\{-\frac{A_2 RT^2}{\beta E_2} \left[1 - \frac{2RT}{E_2} + 4\left(\frac{RT}{E_2}\right)^2\right] \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)\right\} \quad [1.19]$$

1.4 TÉCNICAS DE ACTIVACIÓN FÍSICA DE CARBÓN PROVENIENTE DE NFU'S

La activación física es una gasificación selectiva de los átomos de carbono. El dióxido de carbono o vapor de agua son los agentes oxidantes empleados en el proceso de activación física (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006, p. 1).

La producción de carbón activado a partir de neumáticos de desecho usualmente comprende dos etapas: la pirólisis a bajas temperaturas de entre 400 a 700 °C bajo atmosfera inerte o reductora para romper el entrecruzamiento entre las cadenas de átomos de carbono, y una posterior activación con gas activante entre 800 y 1000 °C, para desarrollar la porosidad del carbón pirolizado de llanta (Mui et al., 2004, p. 2790).

1.4.1 CARBÓN ACTIVADO, POROSIDAD Y ESTRUCTURA FÍSICA

El término carbón activado son aquellas materias carbonáceas que poseen grandes capacidades de adsorción, preferiblemente por moléculas pequeñas. Este producto es considerado como un polímero orgánico complejo con una gran porosidad y elevada superficie específica

El carbón activado se caracteriza por tener en su estructura gran cantidad de poros ramificados y unidos. La porosidad del carbón activado se clasifica en tres categorías de tamaños de poros como se muestra en la Tabla 1.8.

Tabla 1.8. Distribución del tamaño de poros

Microporos	<2 nm
Mesoporos	2-50 nm
Microporos	> 50 nm

(Marsh et al., 2006, p.3)

Los microporos son los poros más pequeños. Estos poros son lo suficientemente pequeños para adsorber tan solo una sola molécula de adsorbente en su interior, y son tan pequeños como para no poder admitir más de una molécula. Los materiales que poseen este tipo de poros son carbones microporosos y zeolitas (Gupta, 2008, p.6)

Los mesoporos son más grandes que los microporos. Son lo suficientemente grandes para admitir varias moléculas de adsorbato en su interior, y pueden ser llenados por un adsorbato. Pero todavía son lo suficientemente pequeños que pueden ser considerados como poros o canales y no sólo ondulaciones en la superficie del adsorbente. (Gupta, 2008, p.6)

Finalmente, los poros más grandes conocidos como macroporos, pueden ser considerados como ondulaciones de la superficie del material, en lugar de los poros que están llenos y tienen estructuras de tamaños nanométricas. Los macroporos, aunque tienen una superficie específica relativamente baja por su tamaño, sirven como conductos de ingreso hacia el interior del carbón activado, donde se encuentran los mesoporos y microporos presentes. Los macroporos atrapan son los encargados de atrapar moléculas grandes, por ejemplo las que tienen grupos funcionales clorados o moléculas de gran tamaño como la glucosa (Gupta, 2008, p.6).

1.4.2 ESTUDIOS DE LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE NFU's

Las características de un carbón se ven influenciadas en gran medida, por el grado de activación, por la naturaleza de agente activante (dióxido de carbono o vapor de agua) y por la temperatura del proceso. Con el propósito de incrementar el grado de gasificación del carbón o "burn-off" temperaturas de 900 °C o superiores son requeridas (Mui et al., 2004, pp. 2791, 2793).

1.4.2.1 Estudios de activación física con vapor de agua

Cuando vapor de agua es usado para la producción de carbón activado a partir de NFU's, la energía de activación de la gasificación ha sido estimada en 201 KJ/mol (Cunliffe y Williams, 1999, p. 173). En un estudio, en el que la pirólisis y activación de neumático se llevaron a cabo en un entorno de helio a 900 °C con de vapor de agua durante 1 h, el producto obtenido tenía una área superficial BET de hasta 1260 m²/g, donde el rendimiento final de masa del producto era del 9% o inferior respecto de la masa inicial de los neumáticos (Ogasawara, Kuroda, y Wakao, 1987, p. 2555). Un significativo aumento en el área superficial fue observado cuando la activación se llevó a cabo a temperaturas de 770 °C o superiores, considerando las tecnologías actuales y los resultados de la literatura se concluye que la activación carbón neumático abajo 700 °C resulta impráctico.

Los resultados experimentales han mostrado que el caucho de neumáticos comienza a descomponerse a los 450 °C y esta fase se completa entre los 500-600 °C, obteniendo rendimientos del carbón pirolizado que oscilan entre 33-42 % con un muy limitado desarrollo de porosidad, con área específica inferior a los 100 m²/g (Cunliffe et al., 1999, p. 171).

Estudios anteriores sugirieron que el proceso de activación consiste inicialmente en la formación de microporos, seguido del ensanchamiento de los poros en cuyo caso los carbones resultantes tenían áreas de superficie BET de hasta 607 m²/g utilizando una mezcla de agua y nitrógeno que contiene 40% en moles de agua (Merchant y Petrich, 1993, p. 1375). Con un burn-off del 40% el volumen de microporos alcanzado es el máximo, y más allá este punto los mesoporos crecieron a expensas de los microporos, exhibiendo una tendencia creciente en la superficie BET. Un fenómeno similar, fue reportado por diferentes investigadores, que declararon que los poros desarrollados en muestras altamente activadas, con burn-off de 80 a 90%, fueron principalmente meso- y macro-porosidades ya que la activación de vapor tanto amplía poros existentes y crea nuevos poros (Lehmann, Rostam-Abadi, Rood, y Sun, 1998, p. 1098; Brady, Rostam-Abadi, y Rood, 1996, p. 100).

Se encontró que el tamaño de partícula del caucho de NFU's tiene influencia en la porosidad del carbón resultante generado de la activación de vapor. Tanto el área superficial como el volumen de microporos del carbón producidos a partir de polvo caucho de neumáticos ($d_p < 0,42$ mm) fueron 5% y 40% más alto que aquellos preparados a partir de partículas de carbón en mayor tamaño ($d_p < 2,0$ mm) (San Miguel, Fowler, Dall'Orso, y Sollars, 2002, p. 6).

Se cree que partículas más pequeñas permiten una mejor difusión de las moléculas de vapor en la estructura, que conduce a una más homogénea activación del precursor carbonizado. Por otro lado, Teng et al (1995), establece que el tamaño de partícula tiene efecto sólo limitado al desarrollo del área superficial en la activación de CO₂ (p. 3109).

1.4.2.2 Estudios de activación física con dióxido de carbono

El dióxido de carbono es considerado como uno de los agentes activantes potenciales en la producción de carbón activado de neumático. Un estudio realizado bajo 1 atm de CO₂ a 900 °C, reportaron una superficie de 813 m²/g con 50% de burn-off (Teng et al, 1995, p. 3110). Lo que revela que el área superficial de los diversos carbones se incrementa, conforme se trabaja bajo mayores presiones parciales del CO₂.

Ensayos de activación desarrollados bajo atmósfera de dióxido de carbono exhiben un incremento lineal del área superficial conforme aumenta el burn-off, debido las relativas bajas concentraciones de CO y H₂ en la fase inicial de activación. Sin embargo, la superficie máxima obtenida fue ligeramente superior que 500 m²/g, que resulta aproximadamente 28% inferior a la producida por el vapor en la región lineal donde el burn-off era del 65% (Cunliffe et al., 1999, p. 173). Otro estudio reportó una pérdida de masa del 25,5%, y el carbón activado con CO₂ reportó un área superficial de 270 m²/g, mientras que el carbón preparado a través de la activación con vapor de agua y con un burn-off similar de 25,9%, mostró un área superficial mayor de 302 m²/g (Helleur, Popovic, Ikura, Stanciulescu, y Liu, 2001, p.822).

Sainz-Díaz y Griffiths (2000), establecen que tiempos de residencia prolongados conlleva a una reducción en el área superficial, en su microporosidad y en su capacidad de adsorción (p. 1869). Al comparar las áreas BET de los carbones derivados de la activación con CO₂ bajo diferentes tiempos de residencia, se observa que el carbón activado de 5 h exhibe un área de la superficie superior de 431 m²/g, mientras que el carbón obtenido después de 7 h de activación, muestra un área superficial de sólo 284 m²/g (Sainz-Díaz et al. 2000, pp. 1868-1870). Lo que permite concluir que conforme se produce una mayor gasificación del material, las paredes entre los poros adyacentes se pueden consumir creando más microporos en los macroporos, lo que lleva a la disminución en el área superficial BET.

El efecto de la temperatura de activación en el proceso de activación con CO₂ se ha investigado en un caso en el caucho de los neumáticos se calentó a 700 °C en atmosfera inerte de nitrógeno, posteriormente se sustituyó la atmósfera por una rica en CO₂, con un caudal de 500 mL/min, seguido de un calentamiento a 950-1100 °C durante 60-640 min. Los resultados mostraron que el aumento de temperatura tuvo poco efecto en las características del carbón en el intervalo de temperatura entre 950 y 1100 °C. Esto podría explicarse por la limitada difusión de las moléculas de gas en el interior de las partículas de carbón a altas velocidades de reacción. Lo que ha demostrado que el carbón activado producido con CO₂ exhibe un menor volumen de microporos inferior en comparación con los obtenidos por activación de vapor de agua a un mayor grado de activación (burn-off 40% o superior). También se puede notar que el CO₂ produce carbones de área superficial externa ligeramente más mayor (San Miguel et al., 2003, pp. 1010-1014).

1.4.3 APLICACIONES DEL CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE NFU'S

Existe un amplio rango de aplicaciones para los carbones de llantas similares a otro tipo de adsorbentes de origen celulósico, estos pueden ser empleados en aplicaciones de efluentes líquidos y corrientes gaseosas. Sin embargo debido a que el carbón activado producido a partir de NFU's proviene de material de desecho su uso está limitado a aplicaciones fuera del área alimenticia y farmacéutica.

1.4.3.1 Aplicaciones a los efluentes líquidos

A causa de sus altas áreas específicas (164 a 1260 m²/g) y a su volumen de poro (mayor a 1,62 cm³/g), carbones activados derivados de las llantas han sido considerados como adsorbentes potenciales para el tratamiento de aguas con el propósito de remoción de contaminantes orgánicos, metales y colorantes; tales como: fenoles, cromo, plomo, cobre y colorantes de la industria textil (Hamadi, Chen, Farid y Lu, 2001, p. 96; Helleur et al., 2001, p.822; San Miguel, Fowler, y Sollars, 1998, p. 2433).

Carbón de llanta carbonizado entre 450 a 800 °C, fue usado en la adsorción de colorantes como el turquesa Procion H-A y el rojo Procion H-E3B, con los cuales demostró una gran capacidad de adsorción para ambos colorantes de 36 y 30 mg/g respectivamente (San Miguel et al., 1998, p. 2434). Sin embargo, esta capacidad se vio bastante favorecida cuando el carbón fue activado con vapor de agua alcanzado una adsorción de 300 mg/g para el rojo Procion, mostrando una alta adsorción para especies de tamaño de moléculas mucho más grandes.

Por otra parte, carbón activado con CO₂ ha mostrado una buena capacidad adsorción para iones de Cr⁶⁺ con valores de 48,2 mg/g, bajo condiciones acidas (pH=2) (Hamadi et al., 2001, p. 94). Helleur et al. (2001) determinó que carbón pirolizado a 600 °C posee una capacidad de adsorción tres veces superior que carbones comerciales con respecto a iones de cobre (p. 823). Carbones de llanta activados bajo atmósfera de CO₂ mostraron capacidades similares a los carbones comerciales con respecto al azul de metileno y fenoles.

1.4.3.2 Aplicaciones a las corrientes gaseosas

El carbón activado promueve procesos como la separación, almacenamiento y catálisis en corrientes gaseosas. Un ejemplo es el empleo de carbón de llantas para el almacenamiento de combustible adsorbiendo el gas natural en el interior de sus

poros bajo condiciones de alta presión. (Lehmann et al., 1998, p. 1096; Brady, et al., 1996, p. 99).

Carbones derivados de NFU's han sido usados en el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con SO₂. Exhibiendo resultados similares que carbón de origen lignítico (Brady, et al., 1996, p. 99). Resultados favorable con respecto a la adsorción de mercurio fueron determinados por Lehmann et al. (1998), que aseveran una mayor adsorción con respecto a carbón activado derivado de carbón mineral (p. 1096).

1.4.4 MODELOS CINÉTICOS DE LA ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO₂ Y VAPOR DE H₂O

Desde el punto de vista del diseño del proceso, es de gran importancia el conocer los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación producidas durante la activación, así como la evolución de la estructura de los poros. De tal forma algunos modelos cinéticos de la activación de carbón pirolizado de llantas han sido desarrollados (Mui et al., 2004, p. 2801).

Haciendo uso de los datos de burn-off de algunos estudios previos, una serie de expresiones de conversión de carbón–tiempo (X_c-t) para diferentes proceso activación de carbón pirolítico con vapor agua bajo condiciones isotérmicas han sido estimadas y resumidas a continuación en la Tabla 1.9.

Tabla 1.9. Expresiones de la conversión de carbón durante la activación física con vapor de agua

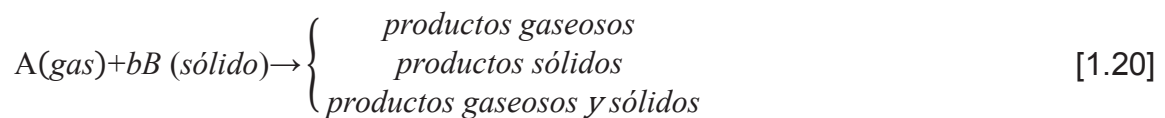
Autor	Temperatura de Activación (°C)	Expresión lineal	dX_c/dt (min ⁻¹)	Coefficiente de correlación
Ogasawara et al. (1987)	900	$X_c=0,0125t + 0,0002$	0,0125	0,99
Helleur et al. (2001)	900	$X_c=0,0010t + 0,0607$	0,0010	0,92
Ariyadejwanich et al. (2003)	850	$X_c=0,0025t + 0,1906$	0,0025	0,98
San Miguel, Fowler y Sollars (2003)	925	$X_c=0,0009t + 0,0733$	0,0009	0,99

Estas expresiones simplificadas no consideran la concentración del gas activante o características estructurales tales como porosidad o área superficial de las partículas de carbón. Confirmó además que la temperatura de activación no es un factor único que afecta a la reactividad del carbón pirolizado debido a la diferencia significativa de dX_c/dt en 900 °C, en cuyo caso el valor calculado en la base de datos experimentales publicados por Ogasawara et al. (1987) era 10 veces mayor que el valor sobre la base de los datos comunicados por Helleuer et al (2001).

Cabe recalcar que no existen reportes de estudios previos que describan una relación entre el burn-off y el índice de yodo o la superficie específica.

1.4.5 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN FÍSICA MEDIANTE EL MODELO CINÉTICO DE REACCIÓN UNIFORME

Las reacciones entre gases y sólidos son representadas usualmente por la siguiente ecuación general (Kunii y Levenspiel, 1991, p. 26; Levenspiel, 1986, p. 393):



Según Levenspiel (1986), el modelo de conversión progresiva supone que el gas oxidante penetra y reacciona de forma simultánea en todo el sólido, sin embargo lo más probable es que las velocidades de reacción sean diferentes en distintos lugares de esta partícula sólida. Por consiguiente, el reactante sólido se está convirtiendo de forma continua y progresiva en toda la partícula.

La velocidad de conversión de los sólidos depende enormemente de sus características físicas como rigidez, porosidad, cristalinidad, amorfismo y pureza. Según Kunii y Chisaki (2008) la velocidad de reacción para un modelo de conversión progresiva se define como (p. 31):

$$\frac{dX_B}{dt} = k_r C_A (1 - X_B) \quad [1.21]$$

Donde:

k_r Constante de la velocidad reacción ($\text{cm}^3 \text{ gas/mol s}$)

X_B Conversión del sólido B

C_A Concentración del gas A ($\text{mol A/cm}^3 \text{ gas}$)

t Tiempo (s)

Integrando y linealizando la ecuación [1.21] se tiene:

$$\ln(1 - X_B) = -k_r C_A t \quad [1.22]$$

Considerando que la conversión del material sólido corresponde al “burn-off” o grado de gasificación y graficando el lado izquierdo de la ecuación [1.22] versus el tiempo se obtiene una línea recta, cuya pendiente corresponde al producto de la concentración del gas y de la constante de la velocidad de reacción ($k_r \times C_A$).

Si se considera un valor conversión próxima a la conversión total ($X_B \approx 0,99$) se obtiene la ecuación [1.23], que permite calcular el tiempo teórico requerido para alcanzar una total conversión (τ)

$$\text{Si } (1 - X_B) = 0,01 \rightarrow \tau = \frac{4,61}{k_r \times C_A} \quad [1.23]$$

2 PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de los NFU's en los procesos de pirólisis y activación física con el objeto de diseñar una planta productora de carbón activado.

En la caracterización se analizaron las siguientes propiedades: densidad, ángulo de reposo y contenidos de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo. El análisis elemental de los componentes químicos de los NFU's se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX Tescan con analizador de rayos X Quantax (Bruker)).

El método de reducción tamaño consistió en separar las partes del neumático con contenido metálico, de los flancos que poseen una malla textil. La sección lateral del neumático es aquella que se usó en la etapa de pirólisis. Durante esta fase se intentó dividir la llanta en fracción de menor tamaño con el uso de varios instrumentos (tijeras, cuchillas, etc.). Sin embargo la amoladora fue la herramienta que mostró mejores resultados en el fraccionamiento de la llanta, posteriormente se siguió reduciendo de tamaño el material de forma manual hasta obtener un material de tamaño homogéneo de entre 2-3 cm.

Para determinar la influencia del tamaño de partícula y la velocidad de calentamiento dentro del proceso de pirólisis se realizaron ensayos en una termobalanza (Shozimatsu TGA-50). Se trabajó con 2 distintos tamaños de partícula (polvo < 1mm y trozos entre 2-5 mm) a 3 diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 20 K/min).

Los ensayos de pirólisis a escala de laboratorio se efectuaron en mufla eléctrica (Linderberg-Blue M) a 3 diferentes temperaturas (350, 450 y 550 °C). Para cada variable se trabajó con 4 distintos tiempos de residencia (30, 60, 90 y 120 min) y con una masa de muestra de 50 g. A través de estas pruebas se determinó el tiempo de residencia y la temperatura de trabajo en que proporcione un producto con el mayor contenido de carbón fijo.

Con la mejor temperatura de trabajo (550 °C) y el mejor tiempo de residencia (45 min) obtenidos en los ensayos previos, se efectuaron pruebas en el horno (Nichols-Herreshoff mono solera) bajo condiciones de atmósfera reductora ($\lambda=0,74$), con una masa de muestra de NFU's de 500 g.

Para la activación del carbón se efectuaron pruebas a escala de laboratorio en el horno tubular (TubeFurnace 21100-Thermolyne). Se realizaron ensayos de laboratorio a 3 distintas temperaturas (800, 850 y 900 °C) para 4 distintos tiempos de residencia (1, 2, 3 y 4 h), con un peso aproximado de 1 g de muestra de carbón. Todos los ensayos se desarrollaron bajo atmósfera inerte de CO₂.

Con la temperatura de activación (900 °C) que mostró los mejores resultados, se efectuó una prueba piloto en el horno (Nichols-Herreshoff mono solera) bajo condiciones de atmósfera reductora ($\lambda=0,9$) y en presencia de CO₂ vapor de H₂O, con una masa de muestra pirolizada inicial de NFU's de 1 kg.

Finalmente se realizó la caracterización de las propiedades del carbón (área superficial, tamaño de poro y capacidad de decoloración), mediante análisis de parámetros como: índice de yodo, decoloración de azúcar e índice de azul de metileno.

Con los datos obtenidos de la pirólisis y la activación física, se determinó la cinética de cada proceso, para el diseño de una planta de producción de 10 t/mes. Además se realizó un análisis de pre-factibilidad económica para su implementación. En la Figura 2.1 se presenta el esquema de la metodología desarrollada en este trabajo.

A continuación, se presentan los procedimientos experimentales realizados, las condiciones de trabajo de cada uno de los ensayos, equipos y reactivos empleados para cada una de las pruebas realizadas.

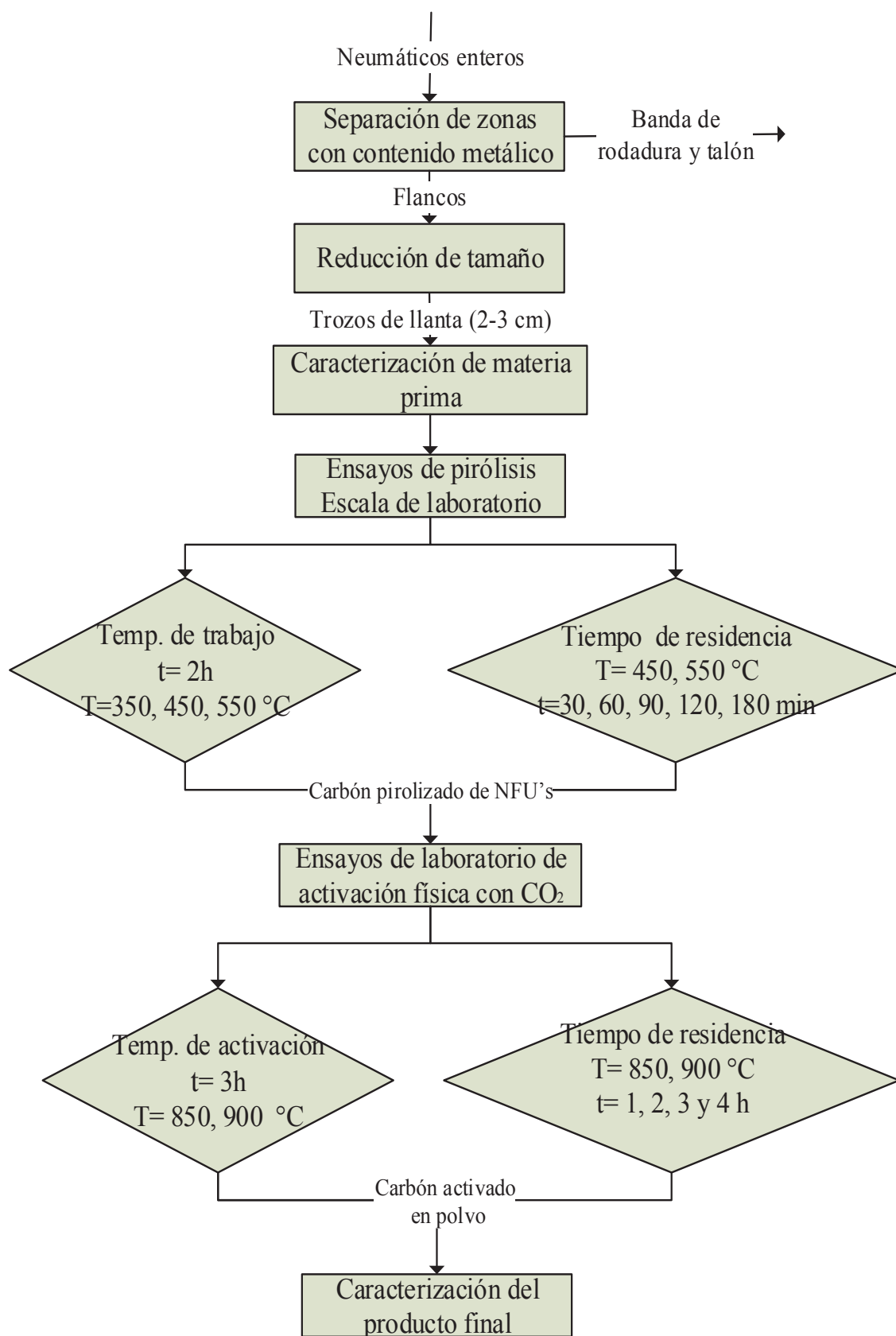


Figura 2.1. Descripción del proceso de producción de carbón activado a partir de NFU's a escala de laboratorio

2.1 DEFINICIÓN DEL MÉTODO DE DISMINUCIÓN DE TAMAÑO DE LOS NFU's

Para la realización de este estudio, llantas de automóvil de desecho fueron recolectadas de diversas vulcanizadoras localizadas al norte del Distrito Metropolitano de Quito. Los NFU's seleccionados fueron neumáticos radiales marca General Tire RIN 14 de producción nacional. Se realizó esta pre-selección con propósito de disminuir la influencia de la composición de los neumáticos producto de la manufactura de cada empresa.

Las llantas recolectadas fueron sometidas a un proceso de lavado y secado a temperatura ambiente con el objeto de eliminar la presencia de contaminantes provenientes de las vulcanizadoras. Posteriormente se pesaron los neumáticos recolectados con el fin determinar el contenido promedio de caucho en las muestras. El proceso de reducción de tamaño consta de diversas etapas y equipos, que varían en función del tamaño de partícula deseado como se describe en la sección 1.2.4.1 de primer capítulo. Para enfrentar este desafío se propuso un sistema manual de reducción de tamaño a temperatura ambiente descrito en la Figura 2.2.

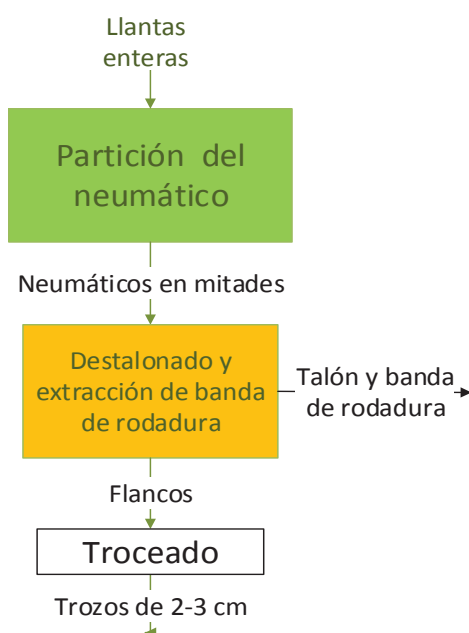


Figura 2.2. Sistema manual de reducción de tamaño a temperatura ambiente

En la primera etapa se emplearon varias herramientas con la finalidad de fraccionar el neumático en pedazos más pequeños. Sin embargo, la presencia de metal en la banda de rodamiento y la zona del talón, dificultó en gran medida la disminución de tamaño. El uso de Sierra y machete para diseccionar la malla metálica dio muy malos resultados, por lo tanto se requirió de una amoladora con disco de acero para realizar el corte de las zonas con contenido metálico como se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3. (a) Corte de los neumáticos para la reducción de tamaño (b) Destalonado y desbandado; (c) Troceado de la banda lateral; (d) Caucho de NFU's troceado ($d_p=2-3$ cm)

Las secciones de neumáticos obtenidas fueron separadas del talón y de la banda de rodadura haciendo uso de cuchillas. Las bandas laterales provenientes del proceso de desbandado y destalonado, se sometieron a un proceso manual de troceado empleando herramientas de carpintería (formón y martillo) se redujo las tiras de caucho hasta obtener trozos con un tamaño de partícula entre 2-3 cm.

2.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS NEUMÁTICOS FUERA DE USO

2.1.1.1 Determinación de densidad aparente y densidad real

Para la determinar la densidad aparente se utilizó una probeta graduada con una capacidad de 250 mL, se pesó la probeta vacía (W_{pr}), luego se llenó la probeta con el caucho hasta completar los 100 mL de capacidad, inmediatamente se pesó la probeta con el caucho (W_{pr+m}), para obtener el valor de la densidad aparente en (g/mL) se introdujeron los datos obtenidos en la ecuación [2.1]

$$\rho_{aparente} = \frac{W_{pr+m} - W_{pr}}{100ml} \quad [2.1]$$

Donde:

W_{pr+m} : Peso de la probeta con caucho [g]

W_{pr} : Peso de la probeta [g]

Para determinar la densidad real de las muestras se empleó el método del picnómetro.

- Se pesó el picnómetro vacío de 25 mL de capacidad (W_p) en una balanza analítica (SARTORIUS TE1245).
- Se colocó 1 g de muestra y se registró su peso (W_{p+m}). Inmediatamente, se llenó el picnómetro con alcohol etílico y se anotó el peso obtenido (W_{p+a+m}).
- Finalmente se añadió alcohol etílico al picnómetro vacío y se obtuvo (W_{p+a}) (FDOT, 2011).

Todos los datos obtenidos se introdujeron en la ecuación [2.2] para calcular la densidad de la muestra (g/mL).

$$\rho_{real} = \frac{I}{1 + \left(\frac{W_{p+a} - W_{p+a+m}}{W_{p+m} + W_p} \right)} \quad [2.2]$$

Donde:

- W_p : Peso del picnómetro [g]
- W_{p+m} : Peso del picnómetro + caucho [g]
- W_{p+a} : Peso del picnómetro + alcohol [g]
- W_{p+a+m} : Peso del picnómetro + alcohol + caucho [g]

2.1.1.1 Contenido de humedad presente en la materia prima

- Se taró al crisol de porcelana en una mufla (Linderberg-Blue M) a 950°C durante al menos una hora.
- Posteriormente se dejó enfriar en un desecador y se procedió a pesar el crisol peso (M1).
- Se pesó a próximamente 1g del NFU's troceado (M2), lo cual se agregó al crisol tarado y nuevamente se pesó (M3).
- Luego se introdujo el crisol en una estufa (Mettler) a 110 °C, durante 4 h y nuevamente se registró su peso (M4).

Para calcular el porcentaje de humedad, se comparó la pérdida de peso debido al secado con el peso de la muestra original como se expresa en la ecuación [2.3]:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{M3 - M4}{M3} \times 100 \quad [2.3]$$

2.1.1.2 Contenido de volátiles presente en la materia prima

Para determinar el contenido de material volátil se utilizó el crisol empleado en el ensayo de humedad:

- Se tapó el crisol y se introdujo en una mufla (Linderberg-Blue M) a 950 °C durante 7 min.
- Posteriormente se sacó el crisol tapado, se dejó enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente y se registró su peso sin tapa (M5).

Para calcular el porcentaje de material volátil se comparó la pérdida de peso debido al tratamiento térmico con el peso de la muestra libre de humedad como se indica a continuación:

$$\% \text{ Volátiles} = \frac{M4-M5}{M4} \times 100 \quad [2.4]$$

2.1.1.3 Contenido de cenizas presente en la materia prima

Para determinar el contenido de cenizas:

- Se trabajó con el mismo crisol y contenido de muestra usados para la determinación del contenido de volátiles.
- A este crisol se lo destapó e introdujo en la mufla (Linderberg-Blue M) 950 °C durante 2h, o hasta que se observe que todo el material se ha transformado en ceniza.
- Una vez completado el tiempo en la mufla, se colocó el crisol en el desecador, durante 2 h y se registró su peso (M6).

El contenido de cenizas se calculó al comparar la pérdida de peso debido a la calcinación con el peso inicial de la muestra luego de determinarse el contenido de volátiles.

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{M6-M1}{M2} \times 100 \quad [2.5]$$

Donde:

M1: Peso del crisol tarado

- M2: Peso inicial de la muestra de NFU's
M3: Peso de (crisol + muestra) inicial
M4: Peso de (crisol + muestra) luego extraer la humedad
M5: Peso de (crisol + muestra) luego de volátiles
M6: Peso de (crisol + muestra) luego de la calcinación

2.1.1.4 Contenido de carbón fijo presente en la materia prima

El contenido de carbón fijo se calculó al empleando la ecuación [2.6] como se indica:

$$\% \text{Carbón fijo} = 100\% - (\% \text{Cenizas} + \% \text{Volátiles}) \quad [2.6]$$

La determinación del contenido de humedad, volátiles cenizas y carbón fijo se efectuaron de acuerdo a las normas Mintek-CEFIC (CEFIC, 1993, pp 31-35).

2.1.1.5 Ángulo de reposo

El ángulo de reposo (θ_{rep}) se determina a través de la construcción de una pila cónica. Para construir el cono se empleó un embudo plástico de boca ancha a través del cual se dispuso los trozos de caucho de 2-3 cm en una superficie plana. Cabe señalar que se debe levantar lentamente el embudo para construir la pila, y que este siempre debe estar en contacto con la cima, con la finalidad de evitar el impacto entre las partículas. Además se debe garantizar durante todo el ensayo que el embudo esté completamente vertical y que el material caiga en el mismo punto. Finalmente se determina la altura del montículo y el diámetro de la base.

2.1.1.6 Análisis químico de los NFU's mediante microscopia de barrido

La muestra de caucho a ser analizada se limpió con ultrasonido para eliminar cualquier impureza presente, luego se colocó la muestra en la cámara de análisis

de microscopio electrónico y se procedió a realizar un análisis semi-cuantitativo en la superficie de la muestra de caucho. Las lecturas fueron procesadas a través del empleo del software Esprit 1.8. Los resultados obtenidos fueron reportados en porcentaje en peso de cada compuesto presente en la muestra.

2.2 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS NFU'S EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS

Dentro de esta etapa se evaluó la influencia de parámetros de diseño como tiempo de residencia y temperatura de trabajo con el objeto de encontrar las mejores condiciones de trabajo para el proceso de pirólisis para el ello se evaluó el comportamiento de los NFU's a escala de laboratorio y escala piloto.

2.2.1 ENSAYOS DE PIRÓLISIS EN TERMOBALANZA

Para el estudio cinético de la pirólisis y la deconvolución de los componentes presentes en las llantas de desecho, se empleó el método de termo-gravimetría haciendo uso de una termobalanza (Shosimatzu TGA-50). Todos los ensayos se realizaron bajo atmosfera inerte de nitrógeno con un flujo de gas de 50 mL/min y un peso aproximado de muestra de 18 mg.

Las muestras de caucho empleadas en las pruebas fueron clasificadas en dos distintos tamaños de partícula polvo $d_p < 1$ mm y trozos $2 < d_p < 5$ mm con el fin de determinar su influencia en el proceso de pirólisis.

En los ensayos de termo-gravimetría también se estudió el efecto de la tasa de calentamiento, para lo cual se evaluaron tres distintas velocidades (5, 10 y 20 K/min). El proceso de degradación se produjo en un amplio rango de temperatura desde temperatura ambiente hasta los 850 °C.

2.2.2 ENSAYOS DE PIRÓLISIS A ESCALA DE LABORATORIO EN MUFLA ELÉCTRICA

Los ensayos de pirólisis se realizaron en una mufla (Linderberg-Blue M) con un peso de 50 g de muestra por cada crisol. En los ensayos de pirólisis a escala de laboratorio se variaron de los siguientes parámetros:

- Temperatura de trabajo (350, 450 y 550 °C)
- Tiempo de residencia (30, 60, 90 y 120min)

2.2.2.1 Determinación de la temperatura de trabajo en ensayo de laboratorio

Se ejecutó el siguiente proceso para determinar la mejor temperatura de trabajo:

- Se pesó 50 g del material previamente troceado (M1) y se introdujo el material en un crisol de cerámica
- Luego se agregó una capa de aserrín de 5 g, y se tapó el crisol con papel aluminio para promover una atmosfera reductora al interior del crisol como se muestra en la Figura 2.4.

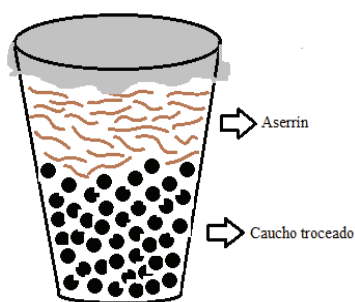


Figura 2.4. Esquema de crisol tapado empleado en la pirólisis de caucho

- Se introdujo el crisol en la una mufla a una temperatura de 350 °C por un periodo de 2 h.
- Posteriormente se sacó y se enfrió hasta temperatura ambiente en un recipiente sumergido en agua y en ausencia de oxígeno para evitar que continúe la carbonización.

- Se pesó el material carbonizado (M2) y se determinó la pérdida de peso causado por el proceso de pirólisis, haciendo uso de la ecuación [2.7]:

$$\% \text{ Pérdida de peso} = \frac{M2}{M1} \times 100 \quad [2.7]$$

- Del carbón obtenido se tomó una muestra de aproximadamente 1 g y se realizó el análisis de contenido de cenizas, volátiles y carbón fijo como se explica en las secciones 2.1.1.2, 2.1.1.3 y 2.1.1.4.
- El procedimiento antes descrito se repitió para 450 y 550 °C. Se seleccionó la mejor temperatura de trabajo en función del mejor resultado de contenido de carbón fijo.

2.2.2.2 Determinación del tiempo de residencia en ensayo de laboratorio

Luego de haber determinado la temperatura de operación se estudió la influencia del tiempo de residencia en el proceso de pirólisis, para lo cual se repitió el método descrito en la sección 2.2.2.1, esta vez se mantuvo como parámetro fijo la temperatura de pirolisis (450 y 550°C) y se evaluó el tiempo de residencia para 30, 60, 90 y 120 min con el objeto de determinar la cinética de la pirolisis y las mejores condiciones de operación, que brinden un producto con un alto contenido de carbón fijo y bajo contenido de cenizas.

2.2.3 ENSAYOS DE PIRÓLISIS A ESCALA PILOTO EN HORNO NICHOLS-HERRSHOFF MONO SOLERA

Una vez obtenidas las mejores condiciones de operación a escala de laboratorio para la obtención de carbón pirolizado proveniente de NFU's de alto contenido de carbón fijo, se realizaron pruebas en el horno Nichols-Herrshoff mono solera.

El horno Nichols Herrshoff mono solera trabaja con calentamiento a gas licuado de petróleo (GLP), puede operar en lecho fijo o en lecho agitado con hasta 15 L de material y cuya atmósfera se controla con base en el factor lambda (λ) que es la relación entre el aire alimentado al quemador y el aire estequiométrico necesario para la combustión completa del GLP. Por consiguiente $\lambda > 1$ implica una operación en atmósfera oxidante, mientras que entre $0,4 < \lambda < 1$ corresponde a una operación en atmósfera reductora (de la Torre y Guevara, 2007, p.28). La composición de los gases provenientes de la combustión de propano (C_3H_8) a 0,72 atm en función del factor lambda (λ) se presenta en la Figura 2.5, mientras que la vista del horno se muestra en la Figura 2.6.

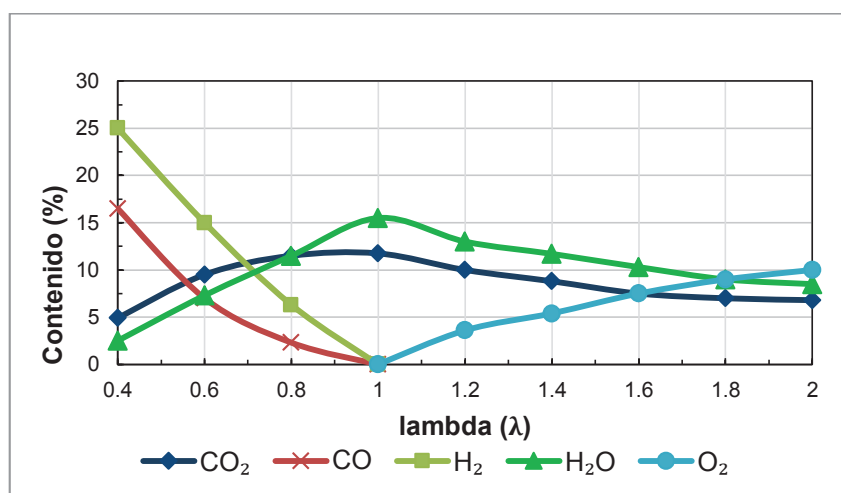


Figura 2.5. Composición de los gases de combustión de propano (C_3H_8) a 0,72 atm (De la Torre et al., 2007, p. 28)



Figura 2.6. Horno Nichols-Herrshoff mono solera (De la Torre et al., 2007, p. 27)

La metodología empleada en los ensayos a escala piloto se describe a continuación:

- Se encendió el horno y se reguló a través de las válvulas de alimentación la relación de ingreso de aire con respecto al GLP, hasta obtener una atmósfera oxidante con $\lambda=1,15$ para el periodo de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de operación $T_{op}= 550$ °C.
- Una vez alcanzada la temperatura deseada se procedió a cambiar de atmósfera oxidante a reductora con $\lambda=0,74$.
- Se pesó 500 g de muestra y se distribuyó de forma uniforme en un tiesto de cerámica, el cual se introdujo en el horno Nichols Herrshoff, y permaneció en su interior por un tiempo aproximado de 1,5 h.
- A continuación se sacó y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en un recipiente cerrado sumergido en agua y en ausencia de oxígeno para evitar que se quemara.
- Se recolectó todo el material carbonizado y se pesó con el fin de determinar la pérdida de peso, por medio de la ecuación [2.7].
- Del carbón obtenido se tomó una muestra de aproximadamente 1 g y se analizó el contenido de cenizas, volátiles y carbón fijo como se explica en las secciones 2.1.1.2, 2.1.1.3 y 2.1.1.4.
- Este ensayo se repitió 5 veces para obtener una cantidad representativa de muestra para el ensayo de activación.

Cinética de la pirólisis de NFU's a escala piloto

Para determinar la cinética a escala piloto se siguió el procedimiento detallado en la sección 2.2.3, con la variante de que durante el ensayo se extrajeron muestras del material carbonizado cada 15 minutos desde el inicio del ensayo hasta su finalización.

2.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS NFU's EN EL PROCESO DE ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO₂ Y H₂O

El carbón pirolizado proveniente de los ensayos a escala piloto bajo las mejores condiciones de operación fue el material utilizado en los ensayos de activación. Durante esta etapa se realizaron ensayos a escala de laboratorio y un ensayo piloto. Con el objeto de evaluar la influencia de la temperatura de activación, de igual forma se definió el tiempo de residencia necesario para obtener un carbón activado con las mejores características.

2.3.1 ENSAYOS DE ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO₂ A ESCALA DE LABORATORIO EN HORNO TUBULAR

Los ensayos de activación a escala de laboratorio se realizaron en un horno tubular (TubeFurnace 21100-Thermolyne) con un peso de muestra de 1 g por navecilla. En estos ensayos se trabajó con distintas temperaturas de trabajo (800, 850, 900 °C) y tiempos de residencia (1, 2, 3 y 4 h).

2.3.1.1 Determinación de la temperatura de activación en ensayo de laboratorio

El esquema empleado para la activación a escala de laboratorio en el horno tubular se muestra en la Figura 2.7.

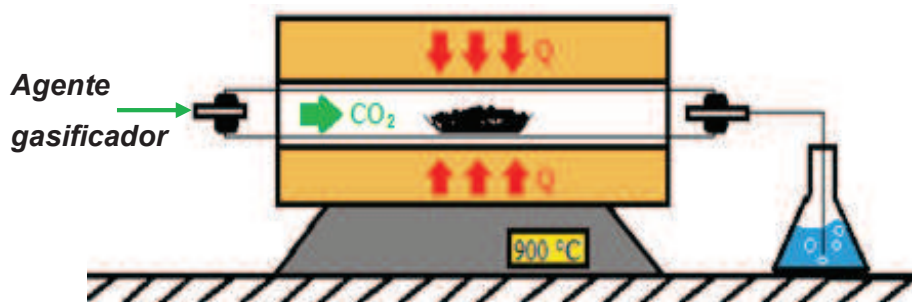


Figura 2.7. Esquema del sistema utilizado en la activación física con CO₂ a escala de laboratorio

La metodología empleada en los ensayos a escala de laboratorio se describe a continuación:

- Primero se pulverizó el carbón pirolizado, luego se pesó aproximadamente 1g de carbón (W_1) y se depositó en una navecilla y ésta se introdujo en el horno tubular previamente encendido y calentado hasta los 800 °C.
- Se abrió la válvula de alimentación y se reguló el caudal del gas de activación (CO_2),
- Se dejó residir por un periodo de 2 h. Transcurrido el tiempo se extrajo la navecilla del centro del horno y se la colocó en la zona fría del horno hasta que el material se enfrió, luego se la misma fue colocada dentro de un desecador hasta que el material alcance la temperatura ambiente,
- La navecilla fría se pesó (W_2) para determinar el grado de gasificación conocido como burn-off según la ecuación [2.8]. El área superficial del carbón producido fue cuantificada con el uso del índice de yodo, método descrito en la sección 2.3.3.1.

$$\% \text{ Burn-off} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100 \quad [2.8]$$

- El procedimiento antes descrito se repitió para las temperaturas de 850 y 900°C

2.3.1.2 Determinación del tiempo de residencia en ensayo de laboratorio

Luego de haber seleccionado la temperatura de activación se estudió la influencia del tiempo de residencia en el proceso de activación, para lo cual se repitió el método descrito en la sección 2.3.1.1, esta vez se mantuvo como parámetro fijo la temperatura de activación (850 y 900°C) y se evaluó el tiempo de residencia para 1, 2, 3 y 4 h con el objeto de determinar la cinética de la activación y las mejores condiciones de operación, que brinden un producto con una alta superficie específica y bajo contenido de cenizas.

2.3.2 ENSAYOS DE ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO₂ Y VAPOR DE H₂O A ESCALA PILOTO EN HORNO NICHOLS-HERRSHOFF

La metodología empleada en el ensayo a escala piloto se describe a continuación:

- Se encendió el horno y se reguló a través de las válvulas de alimentación la relación de ingreso de aire con respecto al GLP, hasta obtener una atmósfera oxidante con $\lambda=1,15$ para el periodo de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de operación $T_{op}= 900$ °C.
- Una vez alcanzada la temperatura deseada se procedió a cambiar de atmósfera oxidante a reductora con $\lambda=0,94$.
- Se pesó 1000 g de carbón pirolizado y se depositó el material en el tiesto que se encontraba en el interior del horno Nichols Herrshoff.
- Se abrió la válvula de ingreso de vapor de agua y se introdujo un flujo vapor saturado de 5kg/h a 20 psi. Durante todo el proceso de activación se extrajeron muestras del carbón cada 30 min y se realizó mediciones del índice de yodo de cada muestra conforme a la metodología detallada en la sección 2.3.3.1, con el objeto de determinar la cinética de la activación
- Concluido las 9 horas del proceso de activación se sacó el carbón activado y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en un recipiente cerrado sumergido en agua y en ausencia de oxígeno para evitar que continúe la carbonización.

2.3.3 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE NFU'S

2.3.3.1 Determinación de Índice de Yodo del carbón activado de NFU's

Para la caracterización del carbón activado de NFU's de todas las pruebas desarrolladas a lo largo de los ensayos de activación, se utilizó el índice de yodo como medida indirecta de la microporosidad, con el propósito de establecer de forma rápida el área superficial de dicho carbón. Este procedimiento permite determinar los miligramos de yodo que fueron adsorbidos por medio de los

microporos presente en la estructura del carbón activado ensayado. La metodología seguida se basó en la norma Mintek-CEFIC y esta descrita en el ANEXO I (CEFIC, 1993, pp 31-35).

Las proporciones de los reactivos empleados en esta prueba son una cuarta parte que las cantidades empleadas en la norma Mintek-CEFIC, se lo realizó con el fin de disminuir el gasto de los reactivos utilizados. Para hacer uso de las tablas se debe multiplicar por 4 el volumen gastado (CEFIC, 1993, pp 31-35).

2.3.3.2 Determinación del índice de azul de metileno

El índice de azul de metileno es un ensayo de decoloración que indica las posibilidades del carbón hacia la adsorción que no puede, por su tamaño acceder a todos sus microporos, siendo un indicativo de los mesoporos presentes en el carbón activado proveniente de NFU's. El valor de este índice se define como los mililitros de una disolución estándar de azul de metileno que es decolorada por 0,1 gramos de carbón activado. La metodología seguida esta descrita en el ANEXO I

2.3.3.3 Determinación del índice de melaza-o decoloración de azúcar

El índice de melaza es específico en la determinación de macroporos en el carbón activados, debido que la molécula de glucosa, al ser un polisacárido posee un tamaño considerable y por tanto, solo puede ser adsorbida por los macroporos presentes. Las medidas que este método emplea para su cuantificación son indirectas y están en función de la absorbancia presentada por la solución de azúcar de 60 °Brix que fue decolorada, a dos diferentes longitudes de onda. Este índice se expresa en unidades básicas de referencia (UBR), la metodología seguida esta descrita en el ANEXO I.

2.3.3.4 Caracterización de la morfología del carbón activado en polvo

El carbón activado producto de los ensayos pilotos a 900 °C fue estudiado mediante microscopía electrónica de barrido con el equipo Tescan-Vega. Se colocaron las muestras en la cámara del microscopio y se tomaron algunas fotografías para determinar la estructura del carbón activado, los aumentos empleados fueron de 50x, 500x, 2000x y 5000x.

2.4 DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS PRINCIPALES DE LA PLANTA PRODUCTORA DE 10 t/mes DE CARBÓN ACTIVADO

Para realizar el diseño de la planta productora de carbón activado en polvo, se estimó una producción 10 t/mes. En función de la producción mensual y considerando parámetros como pérdidas de peso asociados con la conversión de la materia prima en carbón y pérdida de peso por la gasificación del carbón en la etapa de activación física conocido como burnoff, así como el contenido metálico por neumático se logró calcular el número de neumáticos requeridos para cumplir con dicha producción.

Los equipos requeridos para el proceso de molienda mecánica a temperatura ambiente fueron seleccionados en función del flujo de neumáticos a ser tratados previamente establecido. Se definieron 2 fases dentro de este proceso, la primera fase conocida como trituración primaria que tiene como finalidad el disminuir el volumen de los NFU's, y una segunda fase o trituración secundaria que permite reducir el material hasta un tamaño de partícula de hasta 20 mm (chip), dentro de esta etapa también se realiza la extracción de las fibras reforzantes, mediante separadores magnéticos.

Con base en los resultados obtenidos de las pruebas piloto de pirólisis y activación física, se determinó el tiempo de residencia y las temperaturas de operación requeridos para obtener un producto final con una superficie específica superior a

los 500 m²/g y un contenido de ceniza inferior al 12 % parámetros de calidad establecidos por la norma NTE INEN 1 991:94 (1995a).

Con los resultados antes mencionados, se procedió con el diseño del equipo de pirolisis y activación, para ello se seleccionó horno rotatorio, de tal forma que se pueda combinar ambas etapas en una solo, donde la longitud del horno es el parámetro clave que permite realizar simultáneamente los dos proceso. Para el cálculo de las dimensiones del horno se empleó la ecuación de Sullivan y las derivaciones planteadas por el modelo de Colina (Colina, Caballero y Costa, 2002, p. 108; Sullivan, Charles y Oliver, 1927, p. 30).

Para determinar el diámetro interno se empleó la ecuación [2.9] y una relación inicial de D/L de 1/14, relación usual empleada en los horno de Clinker (Sullivan et al., 1927, p. 30).

$$D = \sqrt{\frac{w_s \times 4 \times t}{L \times g r \times \pi \times \rho}} \quad [2.9]$$

Una vez que se determinó el diámetro se empleó la ecuación [2.10] con la que se recalculo el tiempo de residencia, se siguió iterando, variando la relación L/D, hasta que el tiempo de residencia obtenido en los ensayos pilotos converja con el tiempo calculado.

$$t^3 = \frac{1,77 \times L^3 \times g r \times \pi \times \rho \times \theta}{p^2 \times D \times w_s \times 4 \times N^2} \quad [2.10]$$

Donde:

D:Diámetro interno del horno (m)

w_s:flujo de alimentación (kg/min)

t:tiempo de residencia (min)

L:Longitud del horno (m)

gr:porcentaje de llenado (%)

ρ :densidad del solido (kg/m^3)

Θ :Ángulo de reposo del material

p:Pendiente del horno (%)

N:Velocidad de giro (RPM)

F:Factor paletas (1 = si no tiene paletas; 2 = si posee paletas)

La resolución de la ecuación [2.10] se realizó mediante prueba y error, con lo cual se pudo determinar las dimensiones y condiciones de operación del horno.

Para determinar el gasto de combustible empleado en la operación del horno se realizó un balance de materia y energía dentro del horno. Asimismo se consideró que el combustible a ser empleado sería GLP, ya faculta el control de la atmósfera al interior del horno.

Los equipos auxiliares como el caldero, cámara de enfriamiento del carbón activado, molino de martillos, cámara de post-combustión, lavador de gases, torre de absorción y tanques de almacenamiento de combustibles, se diseñaron en función del balance de masa y energía del proceso. Cabe señalar que ciertas corrientes fueron definidas en función de datos obtenidos de las referencias bibliográficas.

2.5 EVALUACIÓN ECONÓMICA PRELIMINAR DE LA IMPLEMENTACIÓN INDUSTRIAL DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO DE NFU's

Con base en los requerimientos técnicos detallados en la sección 2.4 y a la información bibliográfica compilada, se estimó la inversión total y los costos de operación de la planta. Para el análisis económico de pre-factibilidad se calculó el Valor Actual Neto (VAN), el cual está expresado en la ecuación [2.11] y la Tasa Interna de Retorno (TIR), señalada en la ecuación [2.12].

$$VAN = \sum_{i=1}^n \frac{BN_t}{(1+i)^t} - I_0 \quad [2.11]$$

Donde:

VAN: Valor Actual Neto

I₀: Valor de inversión Inicial

BN_t: Beneficio neto del periodo t

i: Tasa de retorno del periodo

n: Número de periodos considerados

Cuando el valor actual neto (VAN) se iguala a 0, *i* se denomina tasa interna de retorno (TIR). La TIR nos indica la rentabilidad del proyecto.

$$TIR = \sum_{i=1}^n \frac{BN_t}{(1+i)^t} - I_0 = 0 \quad [2.12]$$

El análisis económico se elaboró con un horizonte de 10 años de operación de la planta y una tasa de interés activo de acuerdo a las cifras del banco central que corresponde a un 11,83 % (BNF, 2014).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan todos los resultados obtenidos durante la investigación, el diseño conceptual de la planta de producción de carbón activado proveniente de NFU's, además del análisis de pre factibilidad económica.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS NEUMÁTICOS FUERA DE USO

La caracterización constó de tres etapas. La primera consistió en un muestreo de la materia prima y la definición del método de reducción de tamaño. La segunda etapa comprendió la caracterización física del caucho troceado (densidad real, densidad aparente y ángulo de reposo). Finalmente, se ejecutó una caracterización química, donde se estableció mediante MEB-DRX la composición elemental del caucho de los neumáticos, además se determinó el contenido de material volátil, cenizas y carbón fijo presente en los NFU's.

3.1.1 MUESTREO Y DISMINUCIÓN DE TAMAÑO

3.1.1.1 Muestreo y pesaje de los NFU's

La materia prima fue recolectada en diversas vulcanizadoras ubicadas al norte del DM de Quito. Se seleccionaron neumáticos de automóvil R14; cabe recalcar que se utilizó solo una marca de neumático de fabricación nacional, con el objeto de tener una muestra lo menos heterogenea posible. Se recolectaron alrededor de 30 neumáticos de desecho, de los cuales se tomó un muestra aleatorio de 10 llantas para determinar su peso, los valores reportados se encuentran tabulados en el ANEXO II.

Como se puede observar en la Tabla 3.1, el peso promedio de un neumático de automóvil de desecho reportado por este estudio, es similar al expuesto por López

et al. (2012). Este grupo presentó una desviación estándar del 0,49, lo que la define como una muestra poco uniforme. Su heterogeneidad se debe a varias causas como, el desgaste que posee cada neumático que es único e irreproducible, además muchos de ellos son desechados por daños en su estructura golpes, cortes, etc.

Tabla 3.1. Peso promedio de neumáticos de desecho (Rin 14)

Peso promedio de 10 NFU's (kg)	5,80
Varianza	0,24
Desviación estándar	0,49

3.1.1.2 Reducción de tamaño de los NFU's

La extracción del caucho existen en la banda de rodamiento y zona del talón no fue posible, debido a la inexistencia de equipos adecuados para su tratamiento. Considerando los porcentajes de caucho contenido en cada zona desechada expuestos en la Tabla 1.2, se observó que el rendimiento de recuperación de caucho alcanzado en este proceso fue cercano al 50 %. Este valor demostró que es imperativo la implementación de maquinaria que permita el aprovechamiento del total del caucho existen en los neumáticos para mejorar el rendimiento de recuperación y de igual forma aprovechar como un subproducto el metal contenido en los neumáticos.

3.1.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS NFU's

3.1.2.1 Análisis químico de la materia prima

Para la caracterización química se empleó la metodología descrita en la sección 2.1.1.6 para determinar el análisis elemental del caucho. La Tabla 3.2 reporta los elementos químicos existentes en la muestra de caucho analizada. Este tipo de ensayo realiza una lectura superficial y puntual dentro de toda la muestra, despreciado de tal forma la composición global de la muestra.

Tabla 3.2. Análisis químico de trozo de caucho de NFU's mediante MEB-EDX

Elemento	Contenido en peso (%)
Carbono	92,2
Azufre	1,5

Los resultados reflejaron un alto contenido de carbono del 92,2 %, porcentaje esperado, debido a que el caucho es una mezcla de polímeros, donde el carbono es elemento preponderante. Además es un valor comparable con los resultados obtenidos por varios autores resumidos en la Tabla 1.6, que proponen un contenido de carbono que oscila entre un 80 a 90 % del total. A pesar de que el análisis reportó valores similares a los bibliográficos, el contenido de hidrógeno no fue determinado dentro de la muestra, debido que el método empleado no permite cuantificar este tipo de elementos. Asimismo cabe recalcar que el porcentaje no reportado dentro de este estudio podría corresponder al hidrógeno que otros autores reportan. Cabe recalcar que los contenidos de oxígeno reportado por varios autores es un valor calculado por diferencia (Conesa et al., 2004, p. 3191; Kim et al., 1995, p. 505; Aranda et al., 2007, p. 82; Ariyadejwanich et al., 2003, p. 159; Koreňová et al., 2007, p. 88; Wey et al., 1995, p. 857).

3.1.2.2 Determinación de los contenidos de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3. Se pudo observar que es un material con un alto contenido de material volátil, el cual posee un 33 % de material sólido del total del peso del caucho. Valor referencial que sería empleado posteriormente en los ensayos de activación. Por otra parte su contenido de humedad es bastante bajo lo que demuestra que es un material con baja permeabilidad esto se debe a la naturaleza elastomérica del caucho que posee una estructura que impide el ingreso de las partículas del agua.

Además el bajo contenido de cenizas presente en el residuo sólido permitió considerar a los neumáticos como una materia prima viable para la producción de

carbón de alta pureza. Al comparar los datos de la Tabla 3.3 con los expuestos en la Tabla 1.7, se puede apreciar que los resultados obtenidos por los distintos investigadores, al igual que los obtenidos en el presente estudio son equivalentes.

De la misma forma se determinó que la composición y diseño de cada fabricante no tienen influencia dentro de los resultados obtenidos, a pesar de que los neumáticos son mezclas de cerca de 200 componentes que varían en función de la marca y tipo de neumático.

Tabla 3.3. Contenidos de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo

Contenido	Muestra 1	Muestra 2
Humedad (%)	0,86	0,84
Volátiles (%)	66,29	66,37
Cenizas (%)	1,98	1,94
Carbón fijo (%)	31,73	31,69

3.1.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Para la caracterización física se determinó: la densidad real y la densidad aparente del caucho proveniente del proceso de reducción de tamaño, los datos obtenidos se encuentran en las fichas técnicas del ANEXO II.

La densidad aparente fue calculada para un tamaño de partícula entre 2-3 cm. Como se observa en la Tabla 3.4, mientras que para el cálculo de la densidad real se evaluó con caucho en polvo. Este material se produjo a través de fricción de un trozo de caucho en una lija de agua. Los ensayos para el cálculo de las densidades fueron repetidos en tres ocasiones para evaluar la reproducibilidad de los ensayos.

Tabla 3.4. Densidad real, densidad aparente y ángulo de reposo de los NFU's

Densidad real (g/mL)	1,098±0,003
Densidad aparente (2-3 cm) (g/mL)	0,423±0,045
Angulo de reposo (°)	38,2

La desviación estándar reportada en los resultados de densidad real y densidad aparente, demuestra que los ensayos son reproducibles y que el error entre las medidas realizadas no es representativo, lo que permite definir al caucho de llanta como un material voluminoso y de baja densidad.

3.2 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS NFU'S EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS

3.2.1 ENSAYOS DE PIRÓLISIS EN TERMOBALANZA

Durante esta etapa se evaluó la influencia de la velocidad de calentamiento y la influencia del tamaño de partícula dentro del proceso de pirólisis. Además se realizó la cinética del proceso, con el objeto de determinar el porcentaje de los componentes mayoritarios presentes en el caucho de NFU's y de igual manera evaluar la temperatura de pirólisis y las etapas de degradación en función de la temperatura.

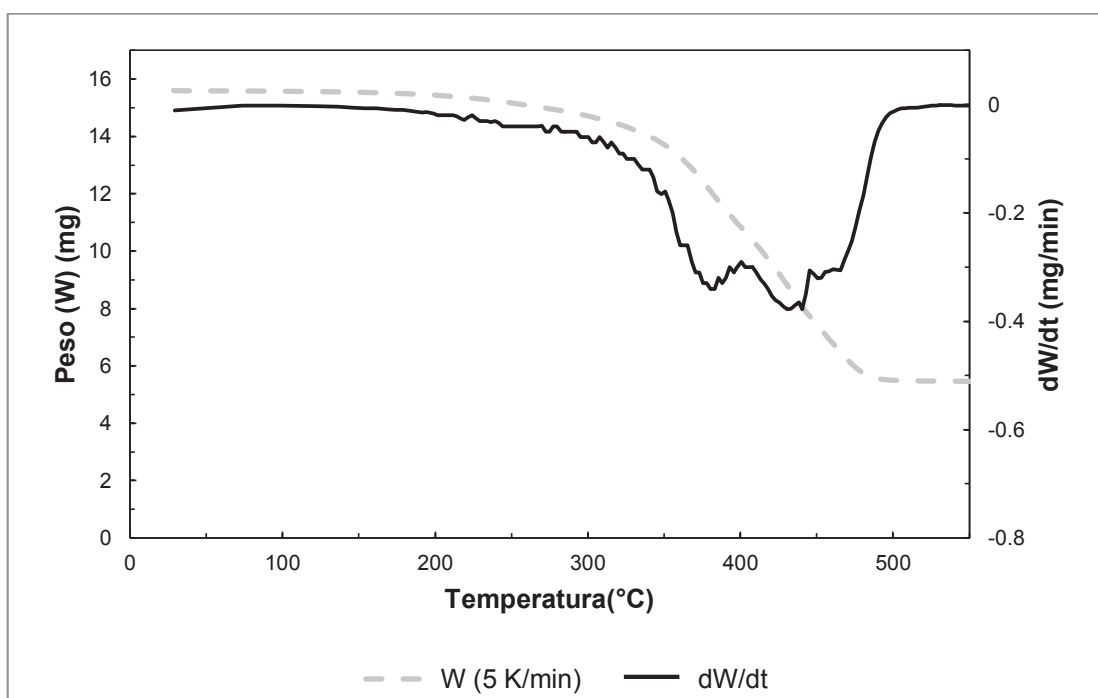


Figura 3.1. Análisis TGA y DTG de trozos de caucho ($d_p=2-5$ mm) con $\beta=5$ K/min

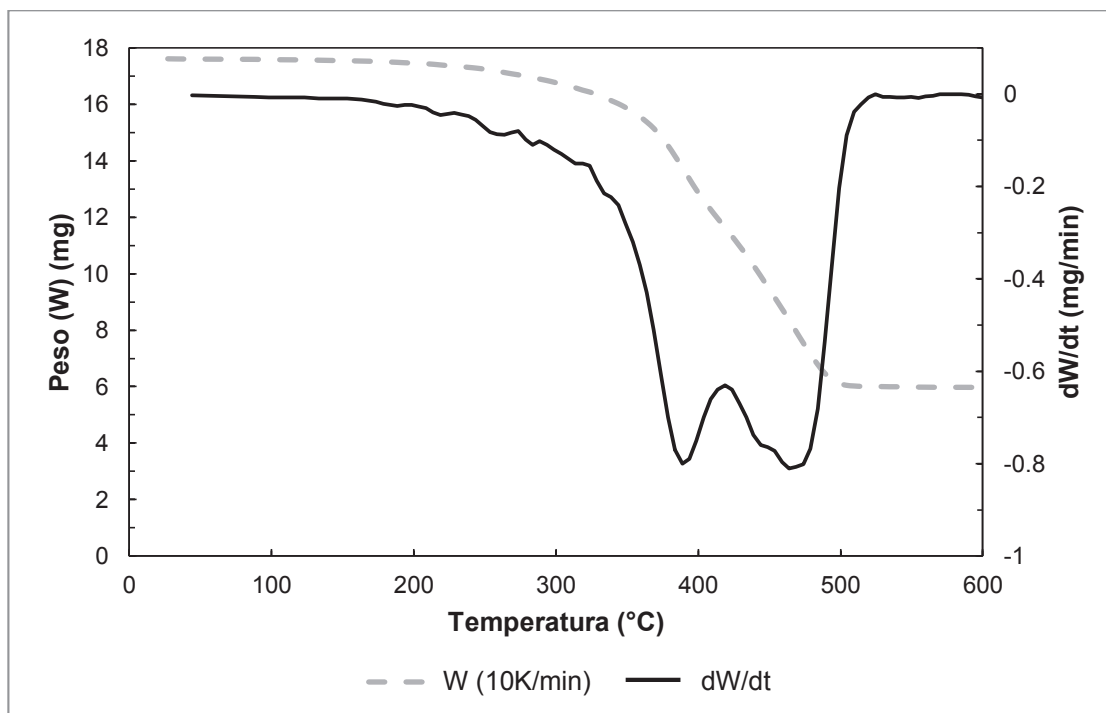


Figura 3.2. Análisis TGA y DTG de trozos de caucho ($d_p=2-5$ mm) con $\beta=10$ K/min

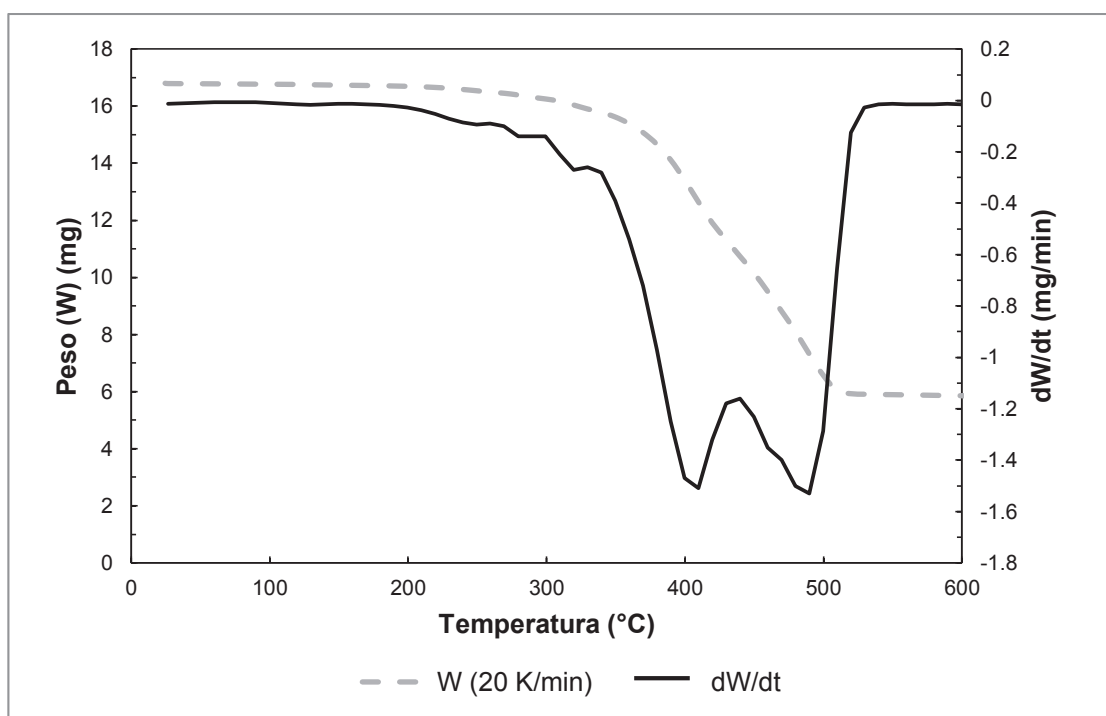


Figura 3.3. Análisis TGA y DTG de trozos de caucho ($d_p=2-5$ mm) con $\beta=20$ K/min

Los resultados de la pérdida de peso en función del tiempo y de la primera derivada del peso con respecto al tiempo, se detallan en la Figura 3.1, Figura 3.2 y Figura 3.3; para velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 K/min respectivamente. En

todas las gráficas se exhibe una pérdida de superior al 60 %, lo que corrobora lo expuesto por varios autores que establecen que el caucho posee un contenido de material volátil superior al 65 %. (Miranda et al., 2006, p. 11; Brazier et al., 1975; p. 665).

En las Figura 3.1, Figura 3.2 y Figura 3.3 se exhiben tres etapas de degradación, las cuales se definen por sus picos máximos como se muestra en la Tabla 3.5. La primera etapa se presenta entre 146 y 329 °C con un pico máximo a 258 °C. La segunda etapa ocurre entre 318 y 439 °C con una cumbre máxima a 393 °C. La tercera etapa se encuentra entre 428 y 549 °C con un punto máximo a 458 °C. Estos resultados son análogos a los reportados por Miranda et al. (2006); que establece temperaturas iniciales de degradación de 120 a 152 °C y temperaturas finales de proceso desde 455 a 520 °C, que corresponden a velocidades de calentamiento de 1 a 40 K/min. Además cabe recalcar que la pirólisis a presión atmosférica reporta valores correspondientes al residuo sólido de un 33 % del peso total de la llanta y un contenido de material volátil presente del 67%. (p.10)

Tabla 3.5. Resultados de TGA de la descomposición de llantas a diferentes velocidades de calentamiento

	Velocidad de calentamiento		
	5 k/min	10 k/min	20 k/min
1^{ra} etapa de degradación	146-323 °C	153-318 °C	149-329°C
2^{da} etapa de degradación	323-428 °C	318-429 °C	329-439 °C
3^{era} etapa de degradación	428-523 °C	429-529 °C	439-549 °C
1^{er} pico	249 °C	258 °C	259 °C
2^{do} pico	390 °C	393 °C	399 °C
3^{er} pico	445 °C	458 °C	469 °C
Peso residual (%)	35,02	33,7	34,2

A partir de los 146 °C la pérdida de peso asociada al material más volátil se torna apreciable, indistintamente de la velocidad de calentamiento a la cual haya sido sometida, lo que resulta concordante con lo expuesto por Brazier et al (1975), que

determinó que durante la primera etapa de degradación la pérdida de peso corresponde a la volatilización de aceites y plastificantes presentes en el neumático. (p.665). Mientras que la segunda y tercera etapa se atribuyen a la destrucción térmica de los elastómeros. Cabe recalcar que la temperatura de degradación del caucho natural corresponde a las 373 °C, por otra parte que el copolímero estireno butadieno posee una temperatura superior de entre 430 a 450 °C en función de su contenido de estireno.

3.2.1.1 Influencia del tamaño de partícula en la pirólisis de caucho de los NFU's bajo condiciones no isotérmicas

El análisis de la influencia del tamaño de partícula dentro del proceso pirólisis se efectuó con dos distintos tamaño de partícula, polvo (<1 mm) y trozos (2-5 mm) con un peso de muestra de 18 mg aproximadamente y un flujo de N₂ de 50 mL/min. Para desestimar la influencia de la velocidad de calentamiento se fijó en 10 K/min.

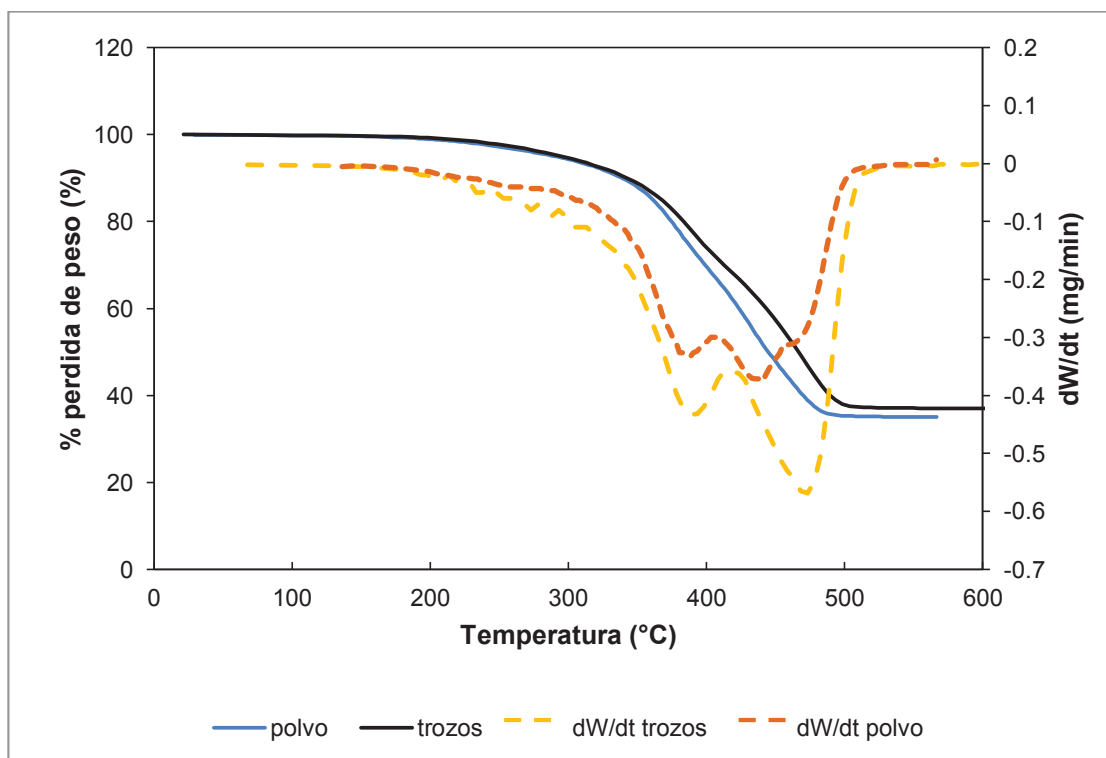


Figura 3.4. Análisis comparativo del TGA y DTG del polvo de caucho y trozos de caucho con $\beta=10$ K/min

Si se compara la Figura 1.11 y la Figura 3.4 se puede observar que la curva DTG del caucho en trozos se degrada a mayor temperatura para las dos gráficas, desplazándose hacia la derecha. Además los tres picos presentes en ambas curvas DTG se presentan a mayores temperaturas, lo que constituye mayores tiempos de residencia a causa de la resistencia a la transferencia de calor al interior de la partícula; como lo expresa Gómez et al. (2008), quien asevera que el incremento en el tamaño de grano genera mayores gradiente de temperatura y por ende mayores tiempos de residencia para que el material volátil pueda ser gasificado (p. 33).

Por otra parte, las curva de la pérdida de peso del caucho en trozos y caucho en polvo se superponen en la región de bajas temperatura sin mostrar un cambio significativo. Sin embargo, en la zona de medias y altas temperatura la curva referente al caucho en trozos muestra un ligero desplazamiento hacia la derecha del gráfico con respecto a la curva del caucho en polvo, lo que se traduce como un incremento en las temperaturas de degradación de los distintos componentes mayoritarios presentes en la llanta. Mirada et al. (2006), atribuye este fenómeno al detrimento en la velocidad de volatilización de los plastificantes. Por tanto no se puede desestimar la influencia del tamaño de partícula dentro del proceso de pirolisis y se debe considerar que trabajar con tamaños de partícula superiores produciría mayores tiempos de residencia.

3.2.1.2 Influencia de la velocidad de calentamiento en la pirólisis de caucho de NFU's bajo condiciones no isotérmicas

Para evaluar el efecto de la velocidad de la calentamiento dentro del proceso de pirolisis se llevó a cabo ensayos en termobalanza, donde se fijó un peso de muestra de 20 mg con un flujo de gas N₂ de 50 mL/min y un tamaño de partícula entre 2-5 mm (trozos), mientras que la velocidad de calentamiento se varió entre 5 y 20 K/min.

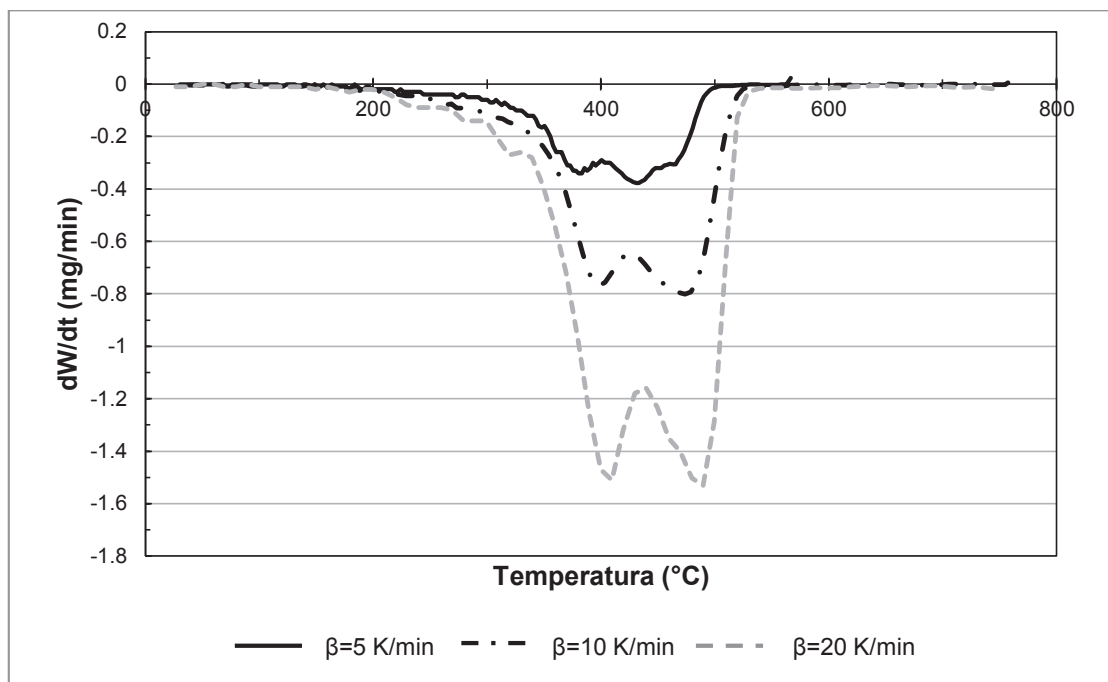


Figura 3.5. Comparación de las curvas DTG de la pirolisis de NFU's en trozos para distintas velocidades de calentamiento con flujo de $N_2=50$ ml/min

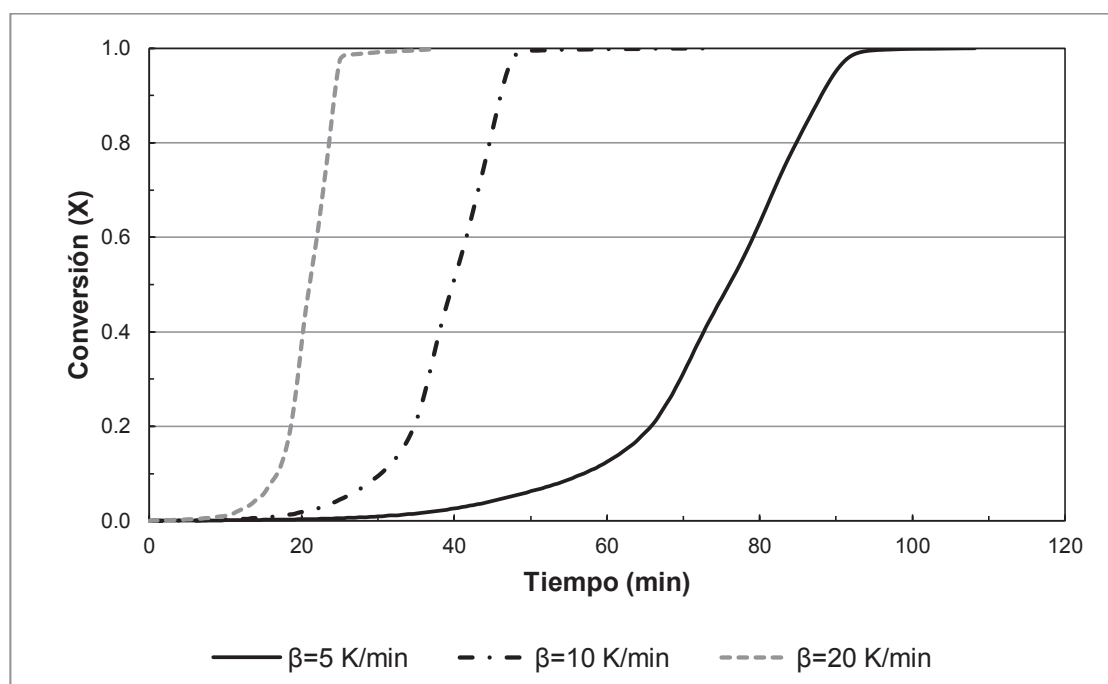


Figura 3.6. Comparación de la conversión del NFU's en trozos ($d_p=2-5$ mm) para distintas velocidades de calentamiento en ensayo de TGA con flujo de $N_2=50$ mL/min

El efecto provocado por el incremento de la velocidad de calentamiento se puede apreciar en la Figura 3.5, que muestra picos más marcados en las curvas DTG en

función del aumento de la tasa de calentamiento. Cabe aclarar que la primera derivada con respecto al tiempo representa la rapidez con la que se produce el proceso de pirólisis.

Este efecto se puede observar de igual manera en la Figura 3.6, donde se obtiene una conversión total del material volátil a los 20 min de residencia para una velocidad de calentamiento de $\beta=20$ K/min, mientras que se con una $\beta= 5$ K/min se logra obtener la misma conversión recién a los 90 min transcurridos.

De tal forma se puede aseverar que el incremento en la tasa de calentamiento acelera el proceso de degradación del caucho provocando una marcada disminución en los tiempos de residencia para la generación del residuo sólido carbonoso.

3.2.2 CINÉTICA DE LA PIRÓLISIS DE LAS LLANTAS

Durante esta etapa se utilizó muestras de caucho en trozos ($d_p=2-5$ mm). Los ensayos se realizaron en balanza termo-gravimétrica, bajo atmosfera inerte de N_2 y con flujo de N_2 de 50 mL/min. Se evaluaron tres distintas velocidades de calentamiento de 5, 10 y 20 K/min.

3.2.2.1 Parámetros cinéticos obtenidos para la pirólisis de llantas de desecho a distintas velocidades de calentamiento

Para determinar los parámetros cinéticos de los tres componentes mayoritarios de las llantas como lo expresa Kim et al., (1995), una serie de asunciones fueron requeridas además de un tratamiento específico de los datos de las curvas TGA y DTG en funciones de las zonas de temperatura y la capacidad de degradación que presenta cada componente. El detalle de los cálculos se presenta en el ANEXO III.

Basándose en el modelo de tres componentes propuesto por Kim et al. (1995) y haciendo uso de las ecuaciones [1.11], [1.16] y [1.17]; se obtuvo los resultados referentes a la linealización de la pérdida de peso con respecto al tiempo para la zona de altas temperaturas del tercer componente. Empleando las ecuaciones [1.12], [1.18] y [1.19], se graficó la linealización de la pérdida de peso con respecto al tiempo para la zona de temperaturas medias, referente al segundo componente. De igual forma se procedió con el primer componente para la zona de bajas temperaturas.

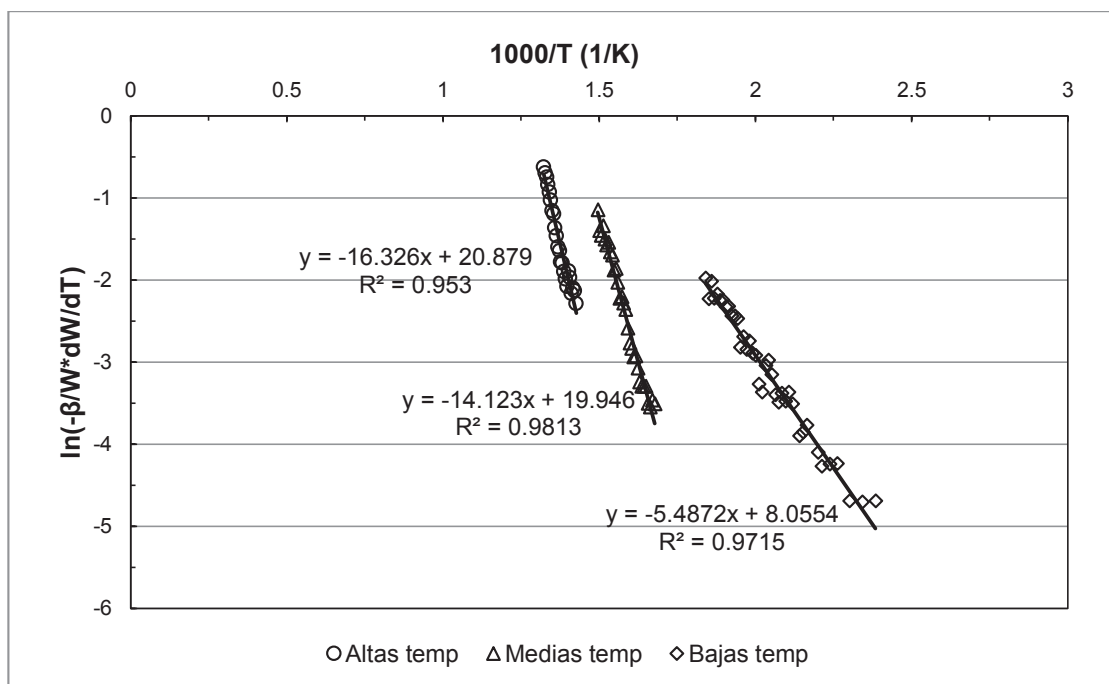


Figura 3.7. Expresión gráfica de la estimación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de NFU's trozos para $\beta=5$ K/min

La Figura 3.7, Figura 3.8 y Figura 3.9 ilustran gráficamente el procedimiento seguido paso a paso, además exhiben los resultados de la linealización para cada componente. Los valores de la pendiente de cada una de las linealizaciones corresponde a las energías de activación de cada componente ($-E_a/R$), mientras que los valores de los respectivos factores de frecuencia se obtienen de la intersección de las curvas con el eje de las abscisas.

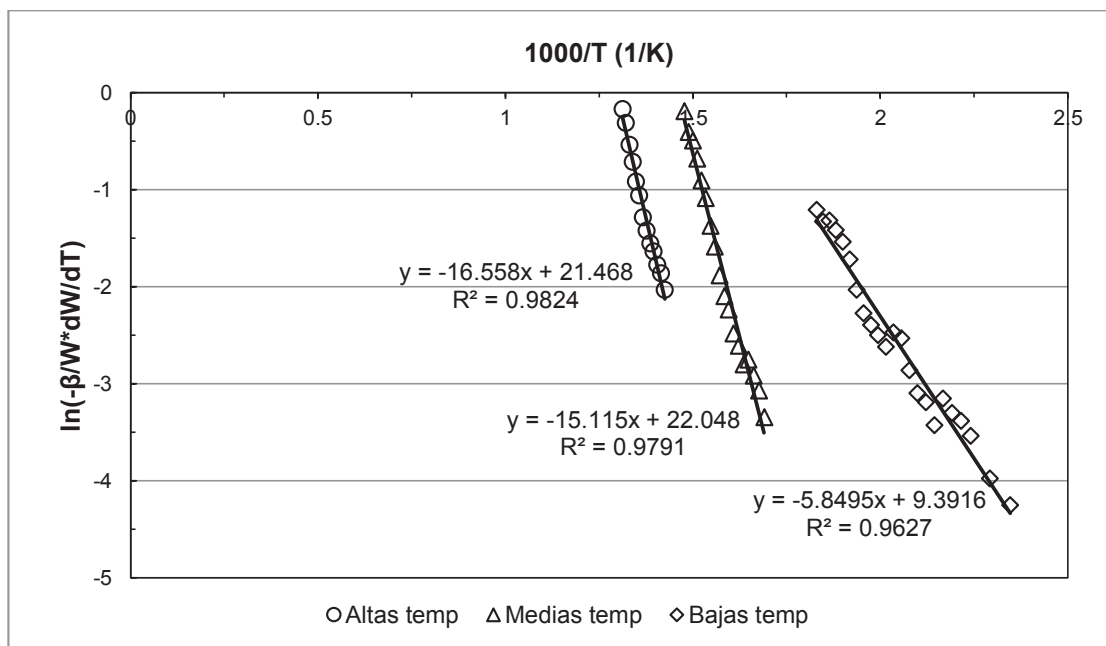


Figura 3.8. Expresión gráfica de la estimación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de NFU's trozos para $\beta=10$ K/min

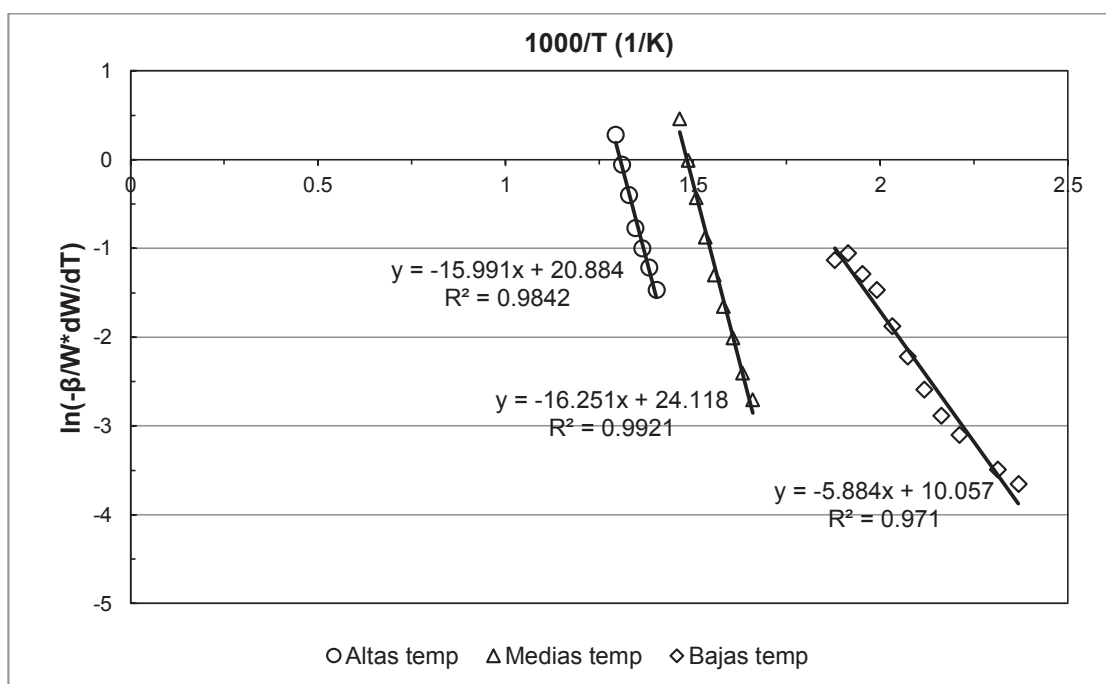


Figura 3.9. Expresión gráfica de la estimación de los parámetros cinéticos de la pirólisis de NFU's trozos para $\beta=20$ K/min

Los parámetros cinéticos obtenidos para el caucho en trozos proveniente de la banda lateral de los NFU's se detalla en la Tabla 3.6. Como se puede observar el componente 1 posee una mayor energía de activación con respecto a los otros dos

componentes. Es aquel que se degrada en la zona de altas temperaturas requiriendo de mayor energía para su degradación. Mientras que el tercer componente presenta el valor más bajo respecto a la energía de activación requiriendo de bajas temperatura de degradación correspondiente al componente más volátil.

Tabla 3.6. Parámetros cinéticos de los componentes para la pirolisis del caucho para diferentes velocidades de calentamiento

Velocidad de calentamiento	Componente 1		Componente 2		Componente 3	
	Ea (KJ/mol)	A (min ⁻¹)	Ea (KJ/mol)	A (min ⁻¹)	Ea (KJ/mol)	A (min ⁻¹)
5 (K/min)	135,7	1,17E+09	117,4	4,60E+08	45,6	3,1E+03
10 (K/min)	137,7	2,11E+09	124,2	2,79E+09	48,6	1,1E+04
20 (K/min)	132,9	1,17E+09	130,0	1,12E+10	48,9	2,3E+04
Promedio	135,4	1,48E+09	123,9	4,81E+09	47,7	1,3E+04

Ea: Energía de activación

A: Coeficiente pre-exponencial

Se considera que dentro de la zona de bajas temperaturas se degrada de forma única e irreversible una mezcla de aceites, humedad, plastificantes y aditivos empleados la fabricación de los neumáticos, los valores de energías de activación correspondiente a este componente varían entre 33 a 48 KJ/mol (Kim et al., 1995, p. 511; Leung et al., 1999, p. 425; Yang et al. 1993, p. 226). Si comparamos los resultados obtenidos en este estudio para el tercer componente se observa que el valor en promedio de 47,72 KJ/mol se encuentra acorde con los resultados propuesto por varios autores, determinando así al tercer componente como el más volátil.

Para las zonas de temperaturas medias y de altas temperaturas se considera a la degradación del caucho natural (NR) y de los cauchos sintéticos (SBR y BR), respectivamente o de sus mezclas (Leung et al., 1999, p. 423). Los valores de energía de activación respecto del caucho natural oscilan entre 178 a 207 KJ/mol, mientras que los cauchos sintéticos, presentan valores que van desde 194 a 215 KJ/mol y entre 120 a 145 KJ/mol para el BR y SBR respectivamente. (Kim et al., 1995, p. 511; Leung et al., 1999, p. 425; Yang et al. 1993, p. 226).

Al contrastar los resultados derivados de la degradación del segundo componente referentes a este estudio correspondiente a 123,88 KJ/mol. Con respecto a los resultados referentes al caucho natural reportados por varios autores se puede determinar que en la zona de temperaturas medias una mezcla de caucho natural y cauchos sintéticos es la que se degrada. Dando como resultado una energía de activación inferior a la energía de activación reportada por Yang et al. (1993) y Kim et al. (1995) con respecto al NR (p. 511).

Para la zona de altas temperaturas los resultados respecto de la energía de activación corresponden al tercer componente con un valor promedio de 135,44 KJ/mol, si se compara con los resultados expuestos por la mayoría de autores se puede observar que el componente 3 corresponde al SBR como el material que se degrada en la zona de altas temperaturas.

3.2.3 DECONVOLUCIÓN DE LOS TRES COMPONENTES MAYORITARIOS PRESENTES EN LOS NFU's

La determinación del contenido de caucho natural, caucho sintético y aditivos usados en la fabricación de neumáticos, se realizó mediante la deconvolución de cada componente haciendo uso del análisis termo-gravimétrico (Leung et al., 1999, p. 425). En el ANEXO III se describe el procedimiento seguido para evaluar la deconvolución de los componentes mayoritarios que conforman al caucho de NFU's.

En la Figura 3.10, Figura 3.11 y Figura 3.12 se describe de forma gráfica los resultados obtenidos respecto de la deconvolución de los 3 componentes comprendidos en este estudio, de igual forma se encuentra graficado la velocidad global de degradación calculada a través del modelo matemático propuesto.

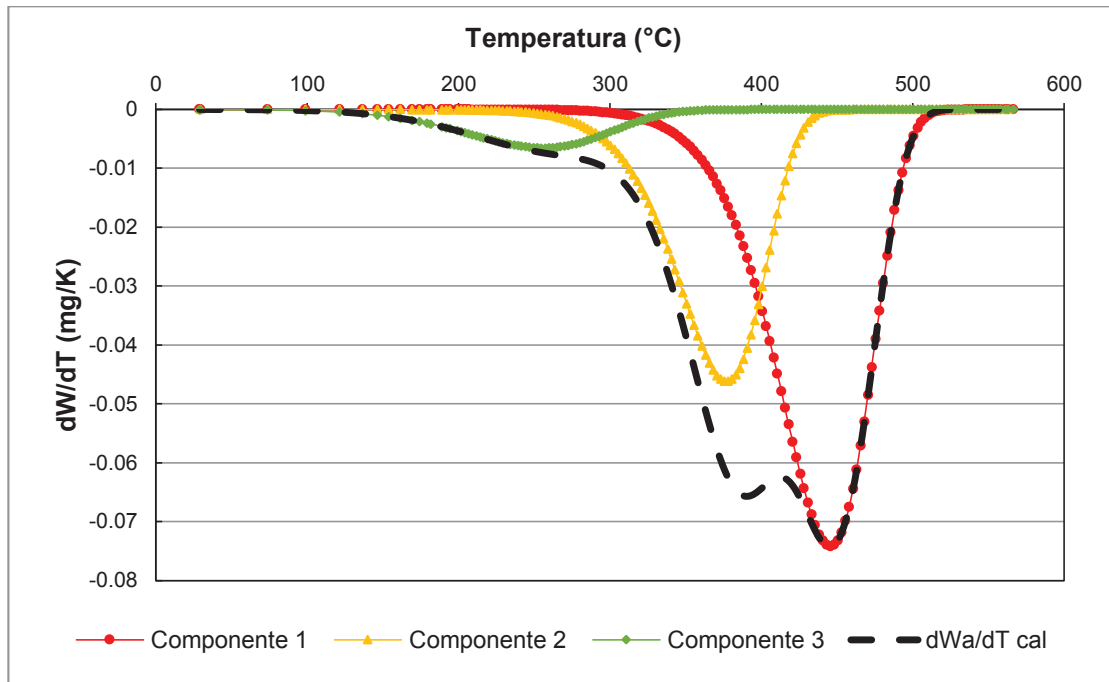


Figura 3.10. Deconvolución de los diferentes componentes que conforman el caucho de los NFU's (trozos $d_p=2-5$ mm) para $\beta=5$ K/min

La deconvolución de los componentes considera 3 reacciones paralelas e independientes. Que corresponden a la degradación de los materiales más volátiles (plastificantes y aditivos), caucho natural (NR) y caucho sintético (SBR) (López et al., 2009, p. 2652). La deconvolución es un proceso secuencial que permite obtener el peso inicial de cada componente, de igual forma permite calcular la velocidad de degradación en función de cada uno de sus componentes.

Este método establece un mecanismo inverso que permite la construcción de las curvas de pérdida de peso de cada uno de sus componentes empezando desde la zona de altas temperatura ya que se considera que para esta etapa todos los demás componentes se encuentran degradados. Por ende el peso remanente en esta región corresponde únicamente al componente menos volátil.

En la Figura 3.10, Figura 3.11 y Figura 3.12 se puede observar en color rojo la curva correspondiente al componente más resistente a la degradación, que corresponde al caucho sintético; como se determinó anteriormente. En todas las gráficas esta curva se solapa totalmente con respecto al tercer pico presente en la curva DTG simuladas.

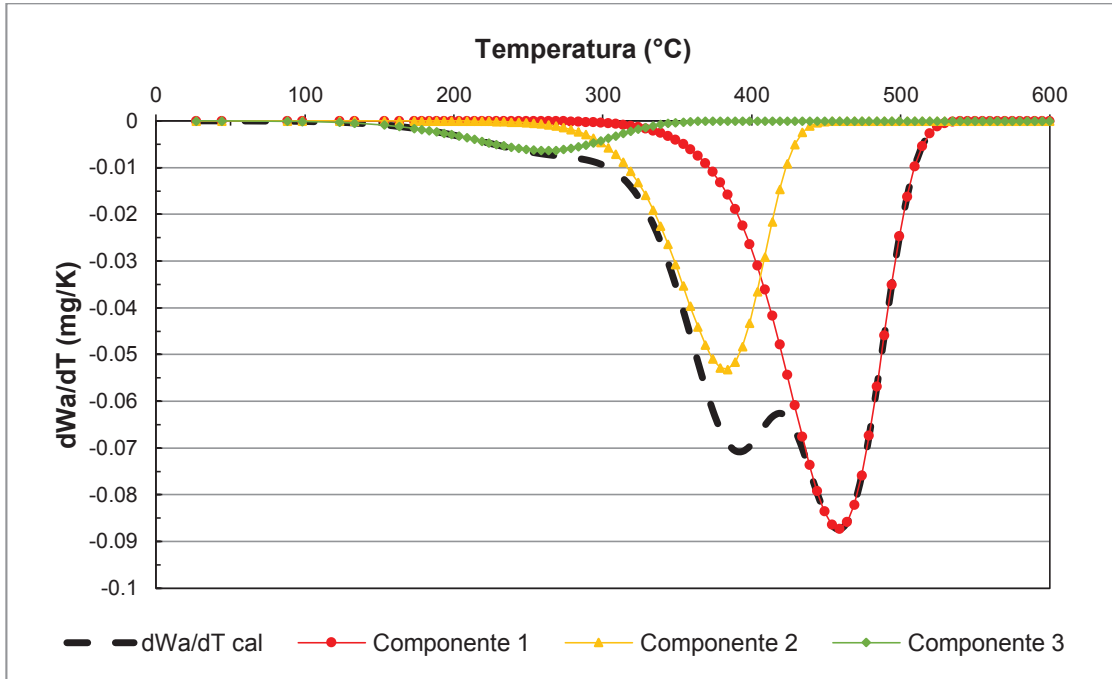


Figura 3.11. Deconvolución de los diferentes componentes que conforman el caucho de los NFU's (trozos $d_p=2-5$ mm) para $\beta=10$ K/min

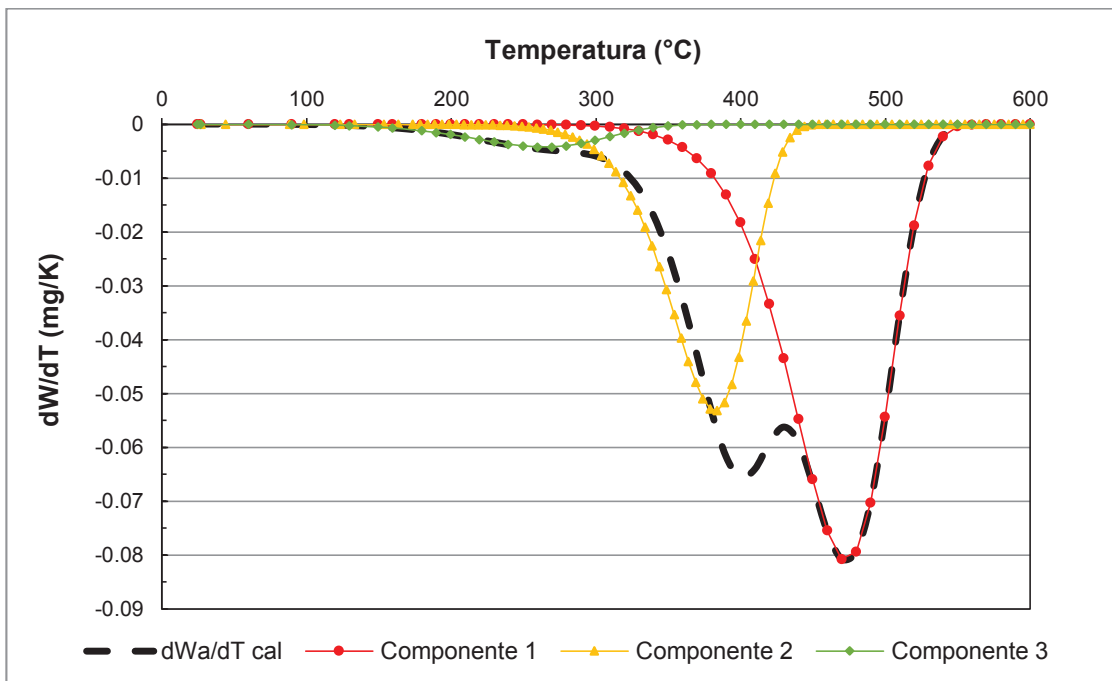


Figura 3.12. Deconvolución de los diferentes componentes que conforman el caucho de los NFU's (trozos $d_p=2-5$ mm) para $\beta=20$ K/min

Por otra parte la curva de color amarillo hace referencia al comportamiento de una mezcla de caucho natural y sintético dentro de la zona de temperaturas medias. Sin

embargo esta curva no se ajusta totalmente a la curva DTG original. Lo que permite deducir que el modelo estimó una menor pérdida de peso del componente 2 en la zona de temperaturas medias respecto a los datos experimentales. Esto puede ser atribuido a la imposibilidad de separar la mezcla presente en esta etapa generando limitantes en el modelo (Quek et al., 2009, pp.129-130).

Finalmente en color verde se define la curva referente a los aceites y plastificantes, los cuales presentan su degradación en la zona de bajas temperaturas. La velocidad de degradación respecto de este componente presenta un ajuste bastante satisfactorio con referencia a la curva DTG. Además se puede observar a partir de las 3 gráficas que el tercer componente se degrada totalmente a temperaturas superiores a los 350 °C, lo que corrobora los resultados obtenidos del análisis gráfico de las curvas DTG experimentales.

3.2.3.1 Determinación del peso inicial de cada componente mayoritario

Uno de los objetivos de este estudio fue el desarrollar un método para la cuantificación másica de los componentes mayoritarios presentes en el caucho de las llantas de desecho. En la Tabla 3.7 se encuentran tabulados los datos referentes con el peso inicial calculado para cada uno de los tres componentes de los NFU's mediante la deconvolución.

Tabla 3.7. Contenido inicial en peso de cada componente en el caucho evaluado para distintas velocidades de calentamiento

Velocidad de calentamiento	Componente 1 (%) (Caucho sintético)	Componente 2 (%) (Caucho natural)	Componente 3 (%) (Plastificantes)
5 (K/min)	58,1	34,1	7,6
10 (K/min)	60,6	32,9	6,2
20 (K/min)	63,7	31,5	4,4
Promedio	60,8	32,8	6,1

Se pudo determinar que el caucho sintético considerado en su totalidad como SBR es el que se encuentra presente en mayor proporción con un contenido promedio

de 60,8 % del peso total del caucho. Este es un resultado confiable si comparamos con los valores expuestos por Kim et al. (1995), que plantea un valor promedio de 63,6 % respecto del caucho de la banda lateral y un 69,5 % para el caucho proveniente de la banda de rodadura (p. 511). Cabe recalcar además que es un valor esperado en pro de lo expuesto en la Tabla 1.4, donde la totalidad de los autores estiman una mayor proporción de caucho sintético con respecto al caucho natural empleado en la fabricación de neumáticos de automóvil.

La degradación que sufre el segundo componente se ha atribuido al comportamiento como una mezcla de NR y SBR. Sin embargo se estimó que el componente que se degrada mayoritariamente en esta zona es el caucho natural y que el aporte del caucho sintético es menor. Por ende el peso inicial calculado para el segundo componente se lo atribuye al NR obteniendo un valor promedio de 32,8 %. Al contrastar con los resultados obtenidos por Kim et al. (1995), se observa que el contenido de caucho natural presente en el caucho de la banda lateral es de apenas un 22,5% y de 21,3 % para la banda de rodadura (p. 511). Estos resultados reflejan una vez más la complejidad y limitaciones presentes en la zona de temperaturas medias.

Al comparar los resultados referentes al peso inicial del tercer componente, respecto a lo expuesto por Kim et al (1995). Se pudo establecer que el contenido de plastificantes, aditivos y aceites presentes en la banda de lateral, en ambos casos es inferior al 10 %. Planteando una estrecha concordancia entre ambos resultados. Kim et al. (1995), considera que el componente 3, está conformado por los aceites de procesamiento de cada elastómero los cuales exhiben similares parámetros cinéticos (p. 511).

3.2.3.2 Comparación entre la velocidad de degradación experimental y la velocidad de degradación recalculada por el modelo matemático

A través del desarrollo del modelo matemático para la determinación de los parámetros cinéticos y la deconvolución de los componentes mayoritarios de la

llantas, se construyó una curva teórica que permitió predecir el comportamiento mostrado por el caucho durante su degradación en la pirólisis a distintas velocidades de calentamiento.

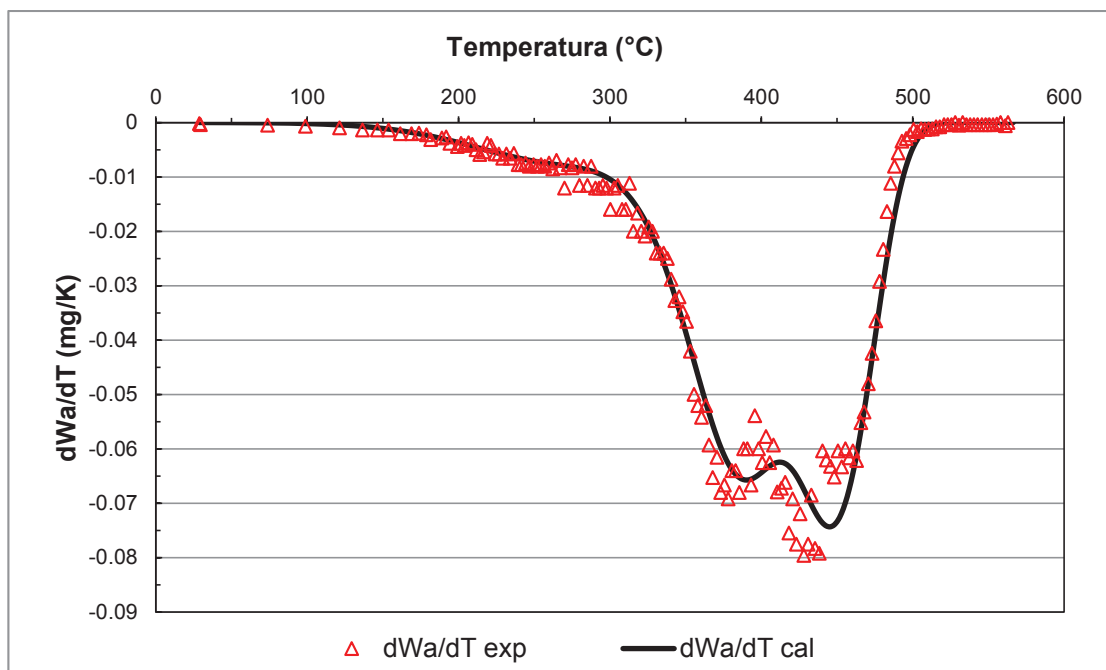


Figura 3.13. Comparación entre la curva DTG experimental y calculada para la pirólisis de NFU's en trozos con $\beta=5$ K/min

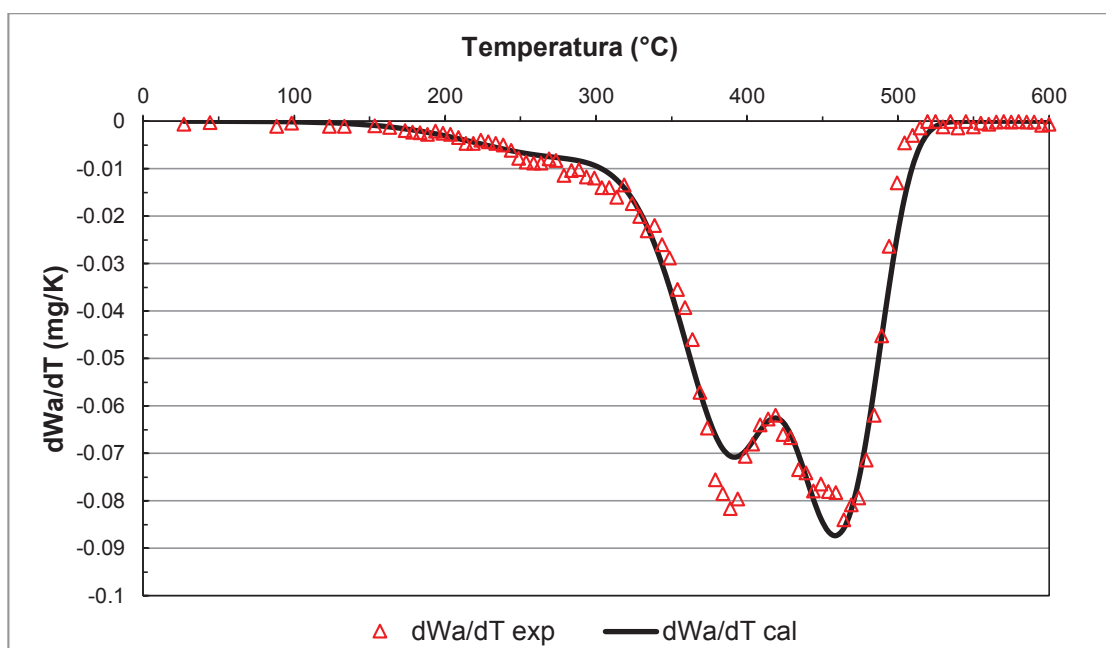


Figura 3.14. Comparación entre la curva DTG experimental y calculada para la pirólisis de NFU's en trozos con $\beta=10$ K/min

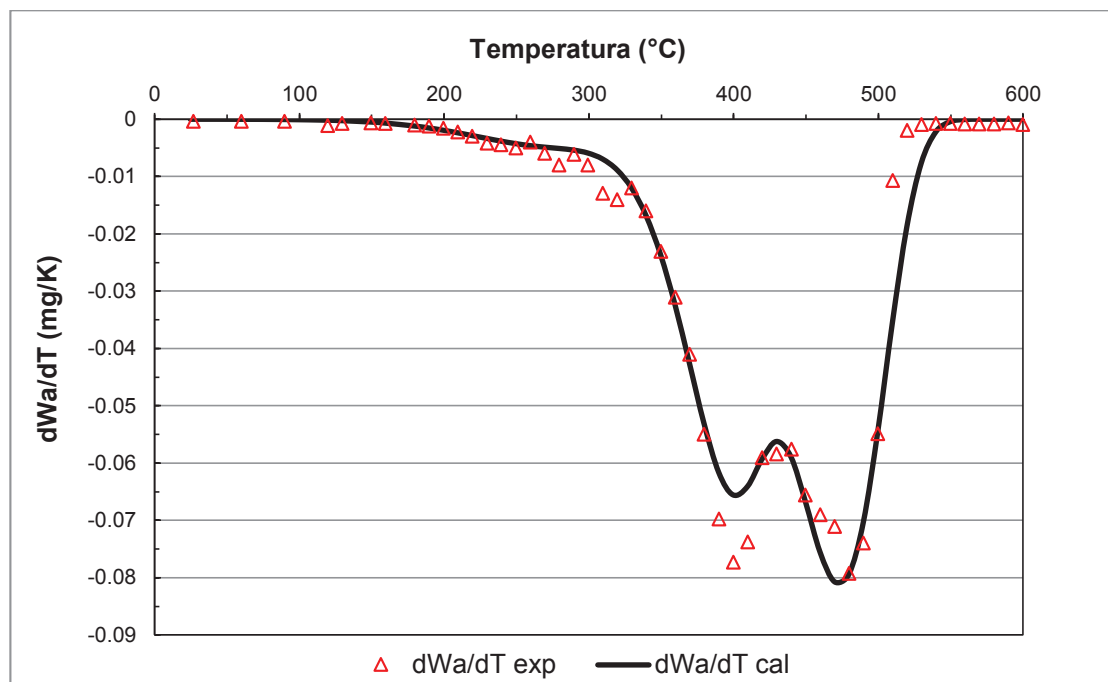


Figura 3.15. Comparación entre la curva DTG experimental y calculada para la pirólisis de NFU's en trozos con $\beta=20$ K/min

La Figura 3.13 muestra un muy buen ajuste entre la curva experimental y la curva de la velocidad de degradación calculada por el modelo. En el segundo y tercer pico los datos experimentales muestran cierta dispersión con relación a la curva calculada, sin embargo, se observa claramente que la curva calculada y los datos experimentales guardan una misma tendencia.

En las Figura 3.14 y Figura 3.15, los datos experimentales se encuentran más dispersos en relación a la curva calculada. Este fenómeno es atribuido a la influencia de la velocidad de calentamiento que establece una degradación del material más acelerada, produciendo un incremento en las magnitudes de los picos de las curvas DTG. Sin embargo, es importante resaltar que las curvas guardan una misma tendencia, al igual que en la Figura 3.13.

3.2.4 ENSAYOS DE PIRÓLISIS A ESCALA DE LABORATORIO

Dentro de esta etapa se emplearon muestras de caucho troceado de entre 2-3 cm con un peso aproximado de 50 g, en crisol tapado técnica que se explica en el

inciso 2.2.2. Se evaluó la influencia de la temperatura para ello se trazaron los ensayos con tres distintas temperaturas de pirólisis de 350, 450 y 550 °C, además se estudió la influencia del tiempo de residencia.

En las pruebas preliminares se ensayaron tres temperaturas de trabajo para un tiempo de residencia de 2 h, con el objetivo de evaluar la factibilidad del proceso a cada temperatura. Los resultados obtenidos con respecto al rendimiento alcanzado y al contenido de material volátil, cenizas y carbón fijo presente en cada sólido residual se encuentran tabulados en la Tabla 3.8 y Tabla 3.9.

Tabla 3.8. Rendimiento de la pirólisis a distintas temperaturas

Temperatura (°C)	350	450	550
Rendimiento (%)	63,0	34,1	33,0

Para definir el rendimiento durante el proceso de pirólisis, se tomaron los pesos inicial y final de las muestra de caucho a cada temperatura ensayada para un tiempo de residencia de 2 h. Las fichas técnicas de estos ensayos se encuentran en el ANEXO IV. Cabe señalar que el rendimiento refleja cuanto material se ha volatilizado con respecto al peso inicial alimentado.

La Tabla 3.8 define una marcada diferencia entre el rendimiento obtenido a los 350 °C respecto de los rendimientos que se muestran a los 450 y 550 °C. Se determinó que a los 350 °C para un tiempo de residencia de 2 h, tan solo un 37% del material inicial ha sido volatilizado, mientras que a temperaturas superiores a los 450 °C para un mismo tiempo de residencia, alrededor del 66 % de todo el caucho ha sido volatilizado. Cabe recalcar que las llantas poseen entre un 61-67% de material volátil (Aranda et al., 2007, p. 82; Conesa et al., 2004, p. 3191; Kim et al., 1995, p. 508; Quek et al., 2009, p. 127).

Esto permite concluir que procesos evaluados a temperaturas inferiores a los 450 °C requieren de mayores tiempos de residencia para obtener un residuo carbonoso libre de material volátil.

Tabla 3.9. Contenido de material volátil, cenizas y carbón fijo del carbón de llantas a distintas temperaturas

Temperatura (°C)	350	450	550
Volátiles (%)	45,4	3,5	3,7
Cenizas (%)	4,9	7,4	6,5
Carbón fijo (%)	49,7	89,1	89,8

En la Tabla 3.9 se exponen los resultados referentes al análisis próximo de las muestras de sólido residual de las pruebas preliminares. Se observa que a los 350 °C el material volátil presente en la muestra corresponde a un 45,37%, mientras que para temperaturas superiores a los 450 °C la presencia de material volátil es inferior al 4 % lo que corrobora lo expuesto en la Tabla 3.8.

A medida que la temperatura de pirólisis se incrementa el contenido de carbón fijo se ve favorecido. A los 350 °C el contenido de carbón fijo es inferior al 50 %, mientras que a temperaturas superiores a los 450 °C se alcanza valores cercanos al 90%, permitiendo una mayor concentración de carbón fijo dentro de la muestra ensayada. Siendo este un parámetro de vital importancia para el proceso de producción activado, se estableció trabajar a temperaturas superiores a los 450 °C con el objeto de obtener un producto con un alto contenido de carbón fijo.

3.2.4.1 Influencia de la temperatura de trabajo dentro de la pirólisis a escala de laboratorio

Para determinar la temperatura de carbonización, se evaluó la pirólisis de caucho a 450 y 550 °C. La Figura 3.16 muestra la conversión del caucho en carbón a través del tiempo para ambas temperaturas. Mientras que la Figura 3.17 y la Figura 3.18 muestran los gráficos del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo para condiciones isotérmicas de 450 y 550 °C respectivamente en función del tiempo. Los datos a tiempo 0 son los referentes a la materia prima, los mismos que se encuentran en la Tabla 3.3.

La Figura 3.16 denota que conforme la temperatura se incrementa el tiempo de residencia requerido para obtener una conversión cerca al 100 % se ve disminuido. A una temperatura de trabajo de 450 °C tiempos de residencia superiores a los 50 min son requeridos para alcanzar una conversión total del caucho en carbón pirolizado, mientras que al acrecentar la temperatura de trabajo a 550 °C el tiempo de residencia necesario para obtener un carbón pirolizado libre de material volátil es de tan solo 30 min.

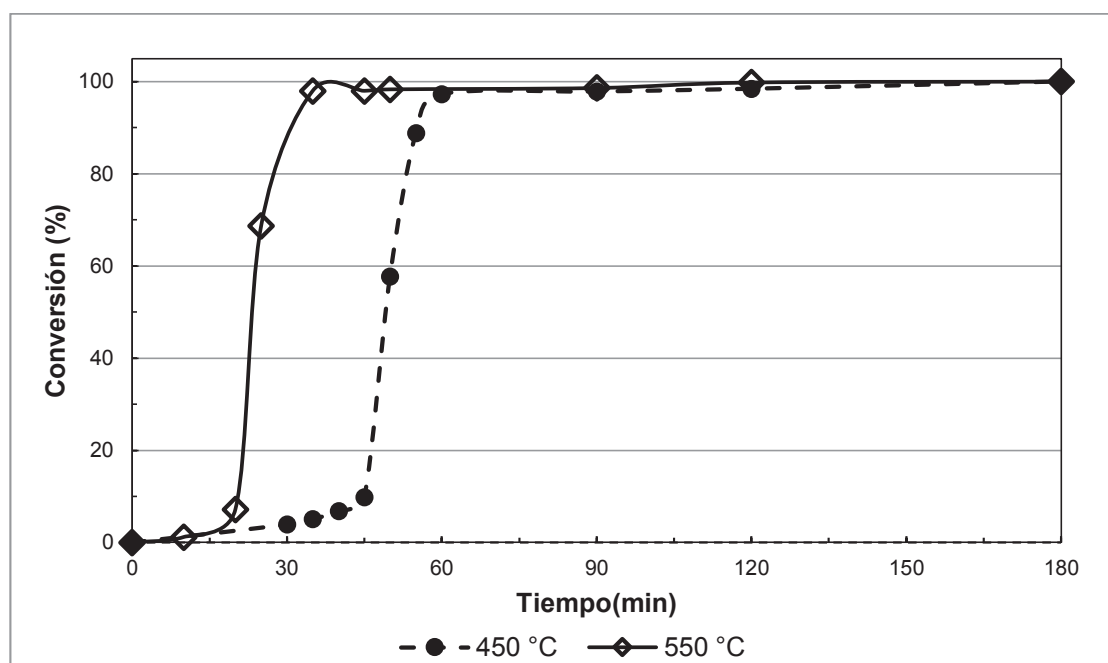


Figura 3.16. Gráfico comparativo de la conversión en función del tiempo para ensayos de pirólisis a escala de laboratorio

En la Figura 3.17 y la Figura 3.18, se observa que conforme transcurre el tiempo de residencia, existe una disminución del contenido de material volátil y un incremento del contenido de carbón fijo. Sin embargo, ambos gráficos muestran una marcada diferencia, respecto al tiempo de carbonización requerido para alcanzar un producto de similares características.

Si comparamos la Figura 3.17 y la Figura 3.18, se puede observar que las curvas referentes al material volátil, cenizas y carbón fijo, se desplazan hacia la izquierda del plano conforme la temperatura de pirólisis aumenta lo que marca menores tiempos de residencia. Cabe señalar que el contenido de cenizas durante ambos

ensayos (correspondiente al material inorgánico del residuo) incrementa levemente su porcentaje manteniéndose por debajo del 8% del peso total del carbón pirolizado producido.

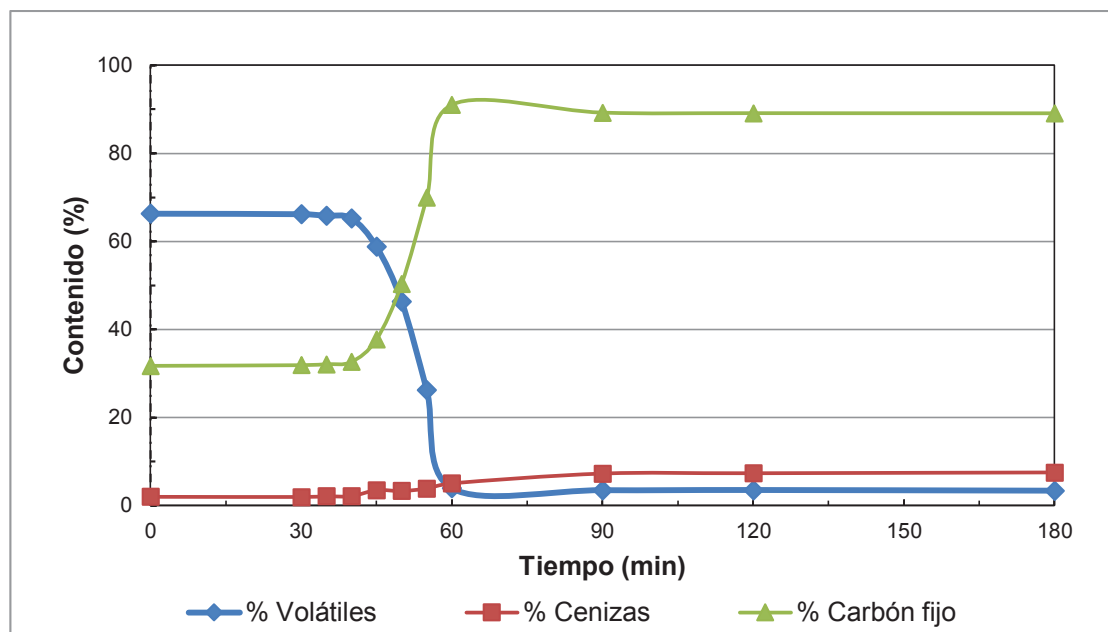


Figura 3.17. Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo en función del tiempo de ensayos realizados a 450°C a escala de laboratorio

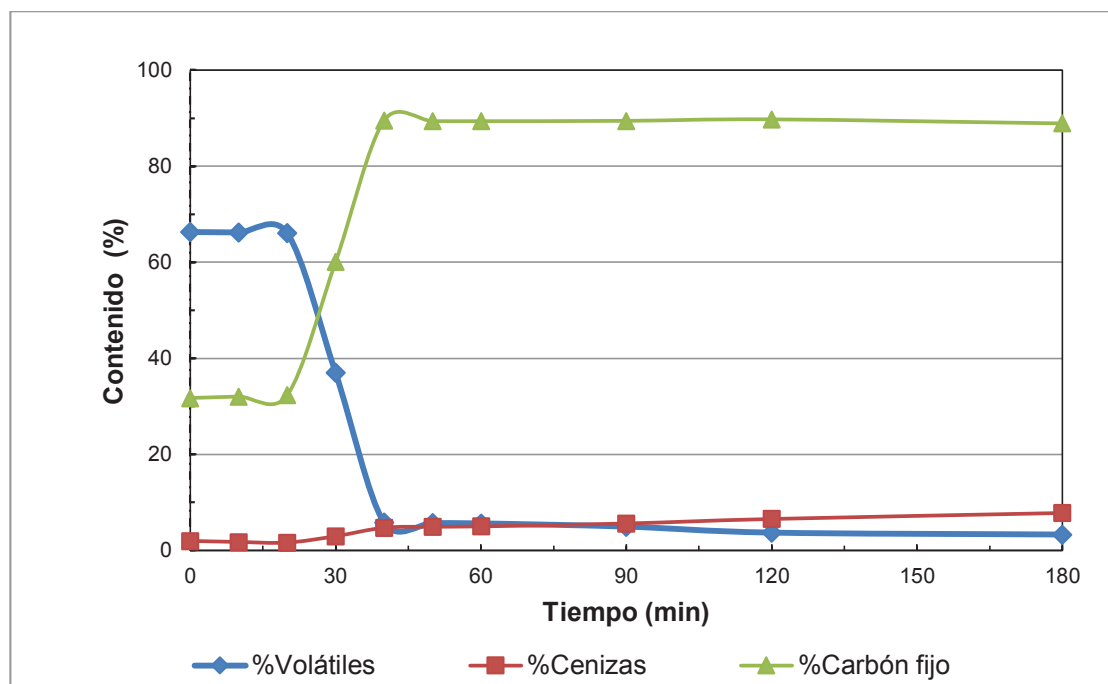


Figura 3.18. Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo en función del tiempo de ensayos realizados a 550°C a escala de laboratorio

En función de los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio se estableció una temperatura de pirólisis de 550 °C y un tiempo de residencia de 45 min para obtener un producto con un contenido de carbón fijo superior al 90 % y un contenido de cenizas inferior al 8%.

3.2.4.2 Influencia de la temperatura sobre la velocidad de degradación de los NFU's bajo condiciones isotérmicas

La pirólisis de caucho bajo condiciones isotérmicas exhibe un solo pico en las curvas DTG como se observa en la Figura 3.19. El cual se desplaza hacia tiempos menores en función del incremento de la temperatura de trabajo. Lo que se traduce como menores tiempos de residencia para el proceso de degradación del caucho en función del aumento de la temperatura.

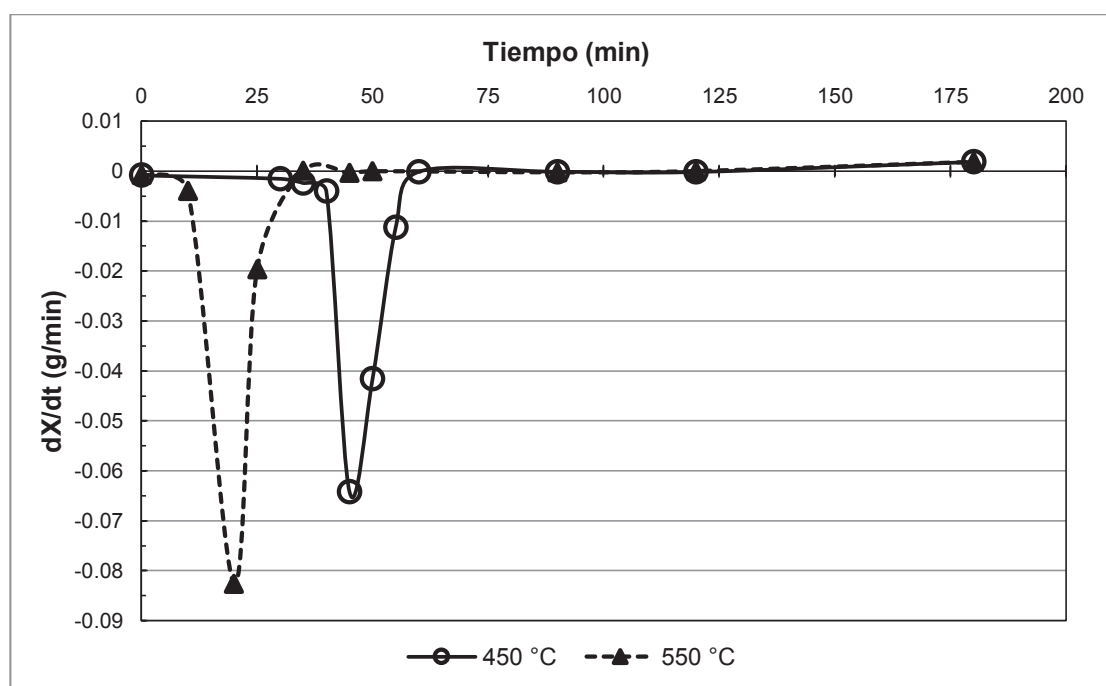


Figura 3.19. Comparación entre las curvas DTG de ensayos de pirólisis en condiciones isotérmicas a escala de laboratorio a 450 y 550 °C

Por otra parte si comparamos las curvas DTG de la Figura 3.19, con las obtenidas bajo condiciones no isotérmicas expresadas en la Figura 3.5, se observa que la

degradación del caucho de llantas presenta 3 picos que se desplazan hacia mayores temperaturas en función del incremento de la velocidad de calentamiento.

Esta diferencia es explicada por González et al. (2001), quien asevera que bajo condiciones isotérmicas los constituyentes de la llantas son pirolizados simultáneamente, por tanto un único pico es obtenido en las curvas DTG, a diferencia de la degradación bajo condiciones no isotérmicas que presenta las zonas de degradación para cada componente. Debido a que cada componente presenta distintas velocidades de degradación, en función las energías activación requeridas para su degradación (p. 679).

Se puede concluir entonces que la pirólisis de llantas de desecho bajo condiciones isotérmicas consiste de una única etapa de degradación mientras que el proceso de degradación bajo condiciones no isotérmicas presente 3 regiones de descomposición (González et al., 2001, p. 667)

3.2.5 ENSAYOS DE PIRÓLISIS A ESCALA DE PILOTO

Durante las pruebas de pirólisis ensayados a escala piloto se trabajó con una temperatura de carbonización de 550 °C bajo un atmosfera reductora de $\lambda = 0,74$, en función de los resultados obtenidos a escala de laboratorio. Además se evaluó la cinética de la pirolisis a escala piloto para lo cual se estimó el contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de muestras ensayadas a 15, 30, 45, 60, 75 y 90 min. Con la finalidad de corroborar los resultados a escala de laboratorio. En la Figura 3.20 se observa que conforme el tiempo de residencia transcurre la curva referente al material volátil decrece, por otra parte, el contenido de carbón fijo se ve incrementado alcanzado su máximo valor a los 45 min, tiempo a partir del cual su incremento es depreciable.

Al comparar la Figura 3.18 con la Figura 3.20 se obtuvieron tres gráficos referentes a la variación del contenido de material volátil, cenizas y carbón bajo condiciones de escala de laboratorio y escala piloto, los cuales se describen a continuación.

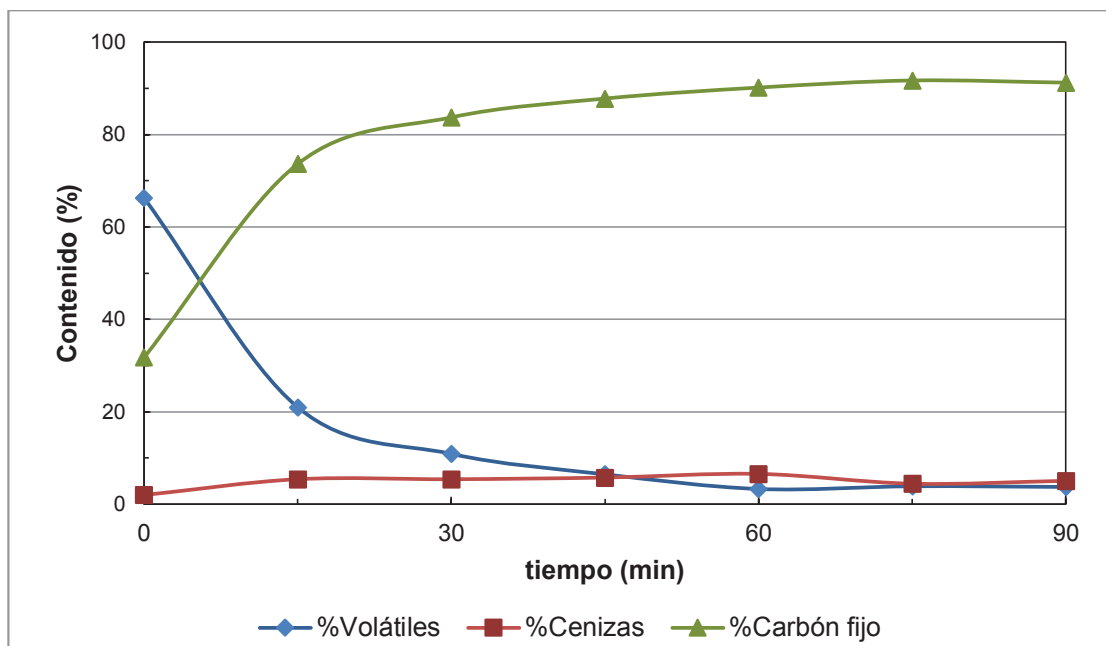


Figura 3.20. Contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo en función del tiempo de ensayos realizados a 550°C a escala piloto con $\lambda=0,74$

La Figura 3.21 muestra que durante los ensayos de laboratorio la rapidez con la que se volatiliza el material degradable es menor a la rapidez de degradación que presentan los ensayos a escala piloto para tiempos menores a 40 min. Sin embargo a tiempo de residencia superiores a los 40 minutos ambas escalas de trabajo presentan resultados muy similares, lo que determina que tiempos de residencia superiores a 45 min representan gastos energéticos.

Cabe recalcar que dentro de los ensayos realizados a escala de laboratorio se trabajó con lecho fijo y crisol tapado, estas condiciones limitan la posibilidad de que los gases abandonen el crisol generando una disminución en la velocidad de reacción.

Por otra parte en el horno Nichols el proceso se da bajo condiciones de agitación y con una constante eliminación de los gases producidos en la reacción, favoreciendo la velocidad de degradación del caucho desplazando la ecuación [3.1] hacia la derecha favoreciendo la formación de productos.



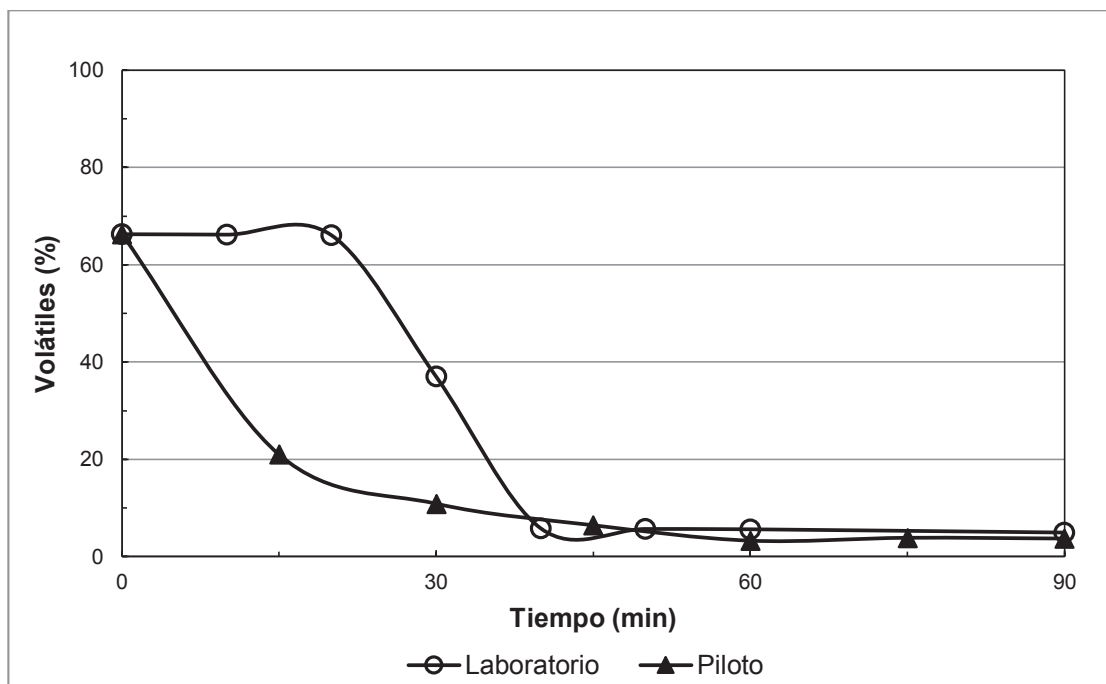


Figura 3.21. Contenido de volátiles en función de tiempo, comparación entre los ensayos realizados a escala de laboratorio y piloto a 550 °C

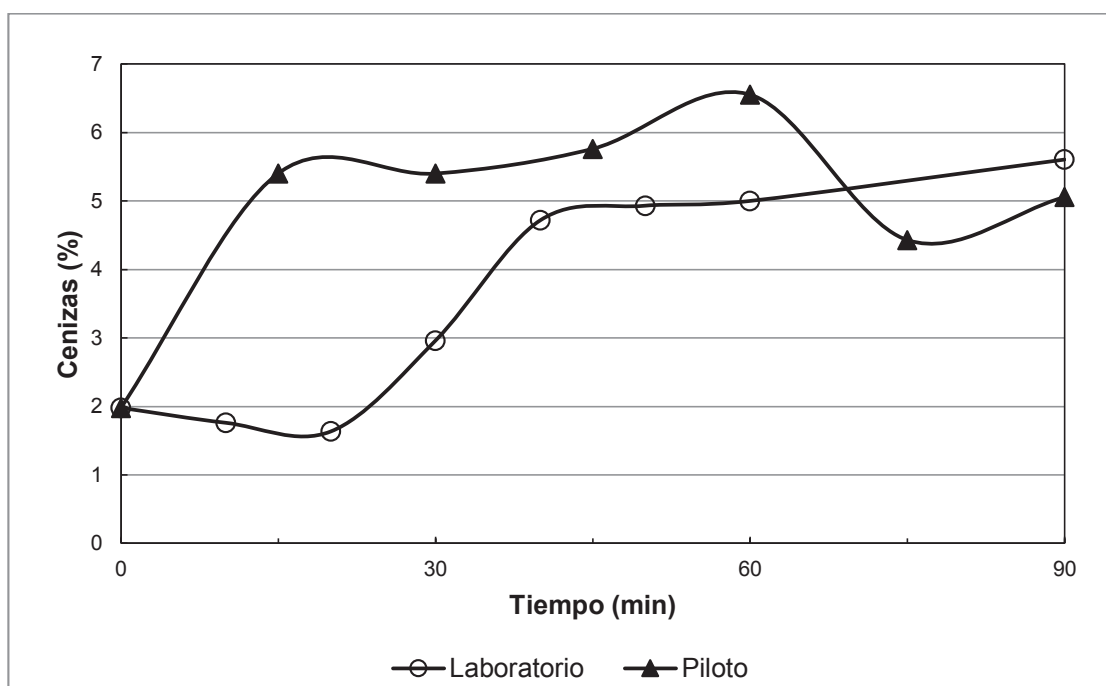


Figura 3.22. Contenido de cenizas en función de tiempo, comparación entre los ensayos realizados a escala de laboratorio y piloto a 550 °C

La Figura 3.22 permite comparar los resultados obtenidos a escala de laboratorio y escala piloto con referencia al contenido de cenizas para una temperatura de trabajo de 550 °C. Se determinó que en ambos casos el contenido de cenizas no

supera el 6 %. Sin embargo, el contenido de cenizas a escala de piloto presenta un comportamiento ciertamente caótico alcanzando un valor máximo a los 60 minutos para después decrecer hasta un 5% de contenido total de cenizas.

Este comportamiento está relacionado a la heterogeneidad de la muestra, debido a que se está trabajando con un residuo. Por otra parte a escala de laboratorio se observa como el contenido de cenizas se incrementa paulatinamente conforme aumenta el tiempo de residencia hasta alcanzar un valor final cercano al 5,5 %.

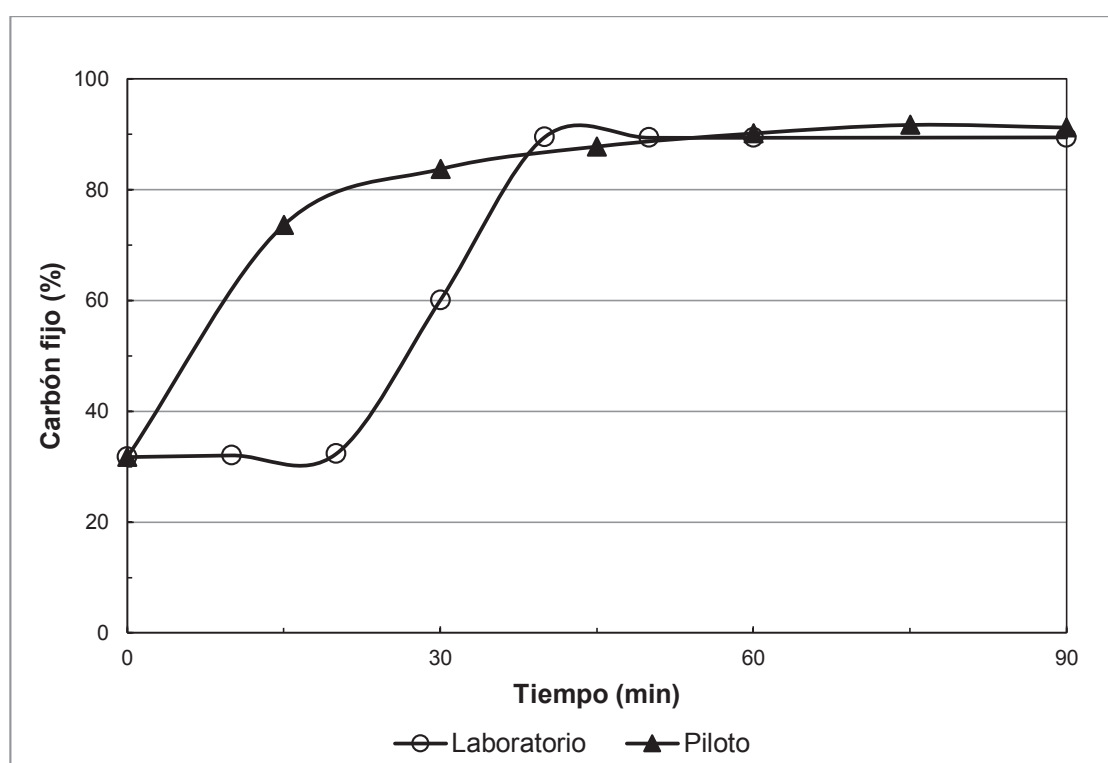


Figura 3.23. Contenido de carbón fijo en función del tiempo de residencia, comparación entre los ensayos realizados a escala de laboratorio y piloto a 550 °C

Al observar la Figura 3.23, se puede determinar que a escala piloto la concentración de carbón fijo presente en las muestras ensayadas por debajo de los 40 min es superior a la obtenida a escala de laboratorio estableciendo una mayor rapidez de generación de la matriz carbonácea para los ensayos piloto. A tiempos de residencia superiores a los 45 min ambas curvas presentan comportamientos similares alcanzando un contenido de carbón fijo muy cercano al 90%. Este alto

contenido de carbón fijo alcanzado en los ensayos pirolisis define a los neumáticos de desecho como una materia prima viable para la producción de carbón activado.

3.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS NFU's EN EL PROCESO DE ACTIVACIÓN FÍSICA

Para esta etapa se empleó el carbón pirolizado obtenido de los ensayos piloto de pirólisis desarrollados en el horno Nichols Herrshoff mono-solera a 550 °C. Se obtuvo cerca de 2 kg de material con lo que realizaron ensayos a escala de laboratorio y piloto, con el objeto de determinar el tiempo de residencia y la mejor temperatura de activación, que permitan obtener carbón activado con una superficie específica considerable y un bajo contenido de cenizas.

3.3.1 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN Y DEL TIEMPO DE RESIDENCIA A ESCALA DE LABORATORIO

Para los ensayos a escala de laboratorio se empleó 1 g carbón pirolizado pulverizado (74 μm) y un flujo de CO₂ puro de 595 N mL/min. Se estudió su comportamiento a dos distintas temperaturas de 850 y 900 °C. Las fichas técnicas de los datos obtenidos del burn-off e índice de yodo se encuentran reportados en el ANEXO V

Tabla 3.10. Resultados del burn-off e índice de yodo de carbón activado con CO₂ a 850°C

Tiempo (h)	Burn-off (%)	N°I ₂ (mg/g)
0	0,0	4
3	38,1	588
4	45,9	661
5	57,6	752
6	67,1	845

En la Tabla 3.10 y Tabla 3.11, se describen los resultados de las pruebas de activación física con CO₂ realizados escala de laboratorio evaluados 850 y 900 °C respectivamente. Cabe recalcar que al tiempo cero el valor reportado de 4 mg I₂/g CA, no fue calculado sino estimado en función de lo determinado por Cunliffe et al. (1999), que establecen que los carbones pirolizados poseen un limitado desarrollo del área superficial inferior a los 100 m²/g. Además es importante señalar que el método del índice de yodo permite evaluar valor de yodo adsorbido sobre los 235 mg I₂/g CA.

Tabla 3.11. Resultados del burn-off e índice de yodo de carbón activado con CO₂ a 900°C

Tiempo (h)	Burn-off (%)	N°I ₂ (mg/g)
0	0,0	4
1	31,7	461
2	49,4	697
3	71,5	817
3,25	79,5	906
3,5	86,0	1036

En la Figura 3.24 se establece un estudio comparativo entre las dos temperaturas de activación respecto del grado de gasificación. Se observa que para ambos casos la relación entre el burn-off y el tiempo de residencia tiene una tendencia lineal. Además se muestra que la velocidad de gasificación está directamente relacionada con la temperatura de trabajo.

Se observa que para un tiempo de residencia de 3,5 h a 850 °C el burn-off obtenido es superior al 40 %, mientras que a 900 °C el burn-off correspondiente fue prácticamente el doble del valor antes reportado alcanzo un de 86 %. Demostrando que conforme se incrementa la temperatura de activación, la velocidad de gasificación se ve favorecida. Se corrobora lo expuesto por Mui et al. (2004), quienes afirmaron que se requiere de temperaturas de 900 °C o superiores para incrementar el grado de gasificación (pp. 2791, 2793). Por dicha razón no se realizaron ensayos de activación a temperaturas inferiores a los 850 °C, debido a que el tiempo de residencia requerido para obtener un producto con características atractivas superaría los 8 h, transformándose en un proceso ineficiente.

Este fenómeno responde a que el proceso de activación con CO_2 , es controlado por la reacción química, la misma que se muestra en la ecuación [3.2].



Debido a que la reacción activación con CO_2 es endotérmica, esta se ve favorecida con el incremento de la temperatura acelerando el proceso de gasificación extrayendo de forma más rápida el carbón disponible de los sitios activos.

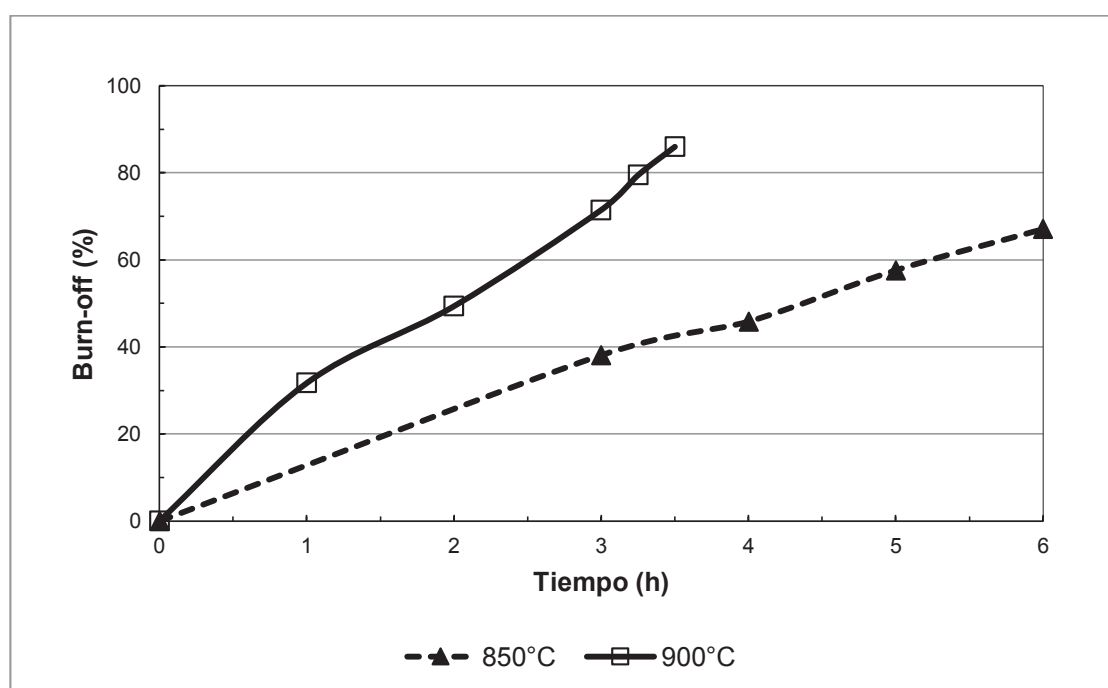


Figura 3.24. Burn-off en función de tiempo de residencia, comparación entre los ensayos de activación física con CO_2 realizados a escala de laboratorio

Por otra parte en la Figura 3.25 se muestra la influencia que tiene la temperatura de activación sobre el desarrollo de la porosidad. Para evaluar esta propiedad se utilizó como método de análisis al índice de yodo con la finalidad de cuantificar la evolución de la microporosidad presente en el carbón. Se observa que a tiempos inferiores a 3 h a 850 °C el índice de yodo, no pudo ser cuantificado debido a la insipiente porosidad del carbón y a la limitante que presenta el método de análisis. Posterior a las tres horas de ensayo se obtuvo un producto con una adsorción de 588 mg I_2/g CA un valor que ya resulta atractivo. Sin embargo si comparamos con

los resultados obtenidos a 900 °C se denota una marcada diferencia logrando a la primera hora un valor de 461 mg I₂/g CA mientras que a las 3 horas de transcurrido el proceso se logró un adsorción de 817 mg I₂/g CA. Valor que sería superado luego de que la muestra residiera 6 horas en el horno tubular a una temperatura de 850 °C. La adsorción máxima alcanzada fue de 1036 mg I₂/g CA a 900 °C para un tiempo de residencia de 3,25 h.

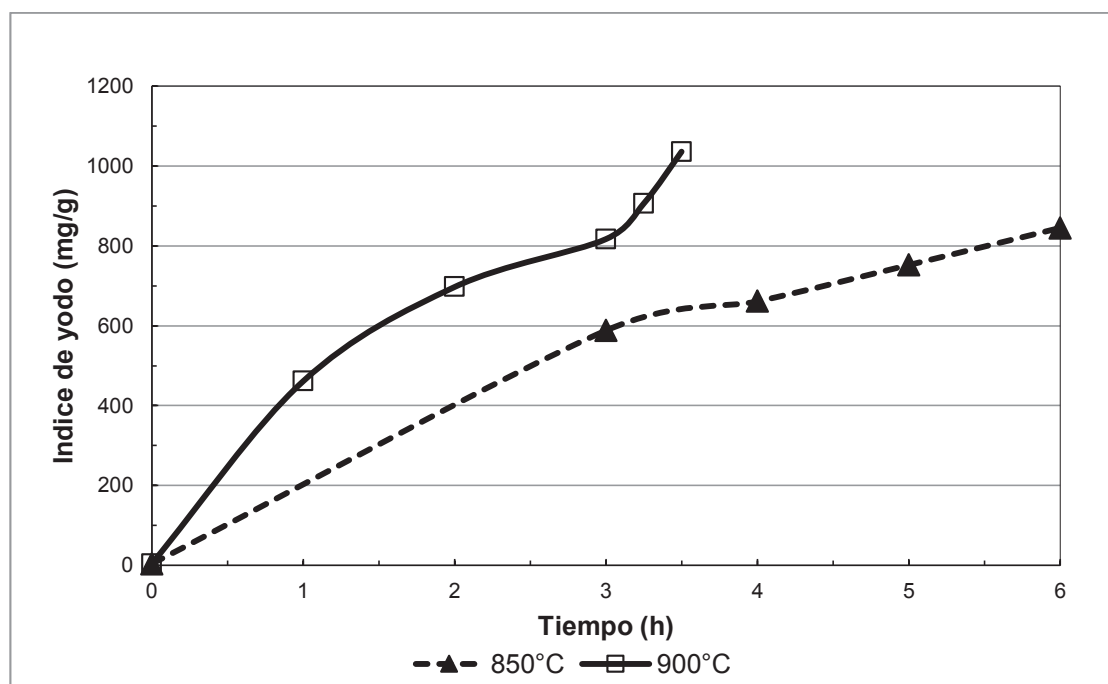


Figura 3.25. Índice de yodo en función de tiempo de residencia, comparación entre los ensayos de activación física con CO₂ realizados a escala de laboratorio

Cabe indicar que los resultados obtenidos en este estudio no reportan una disminución en el área superficial, como lo expone Sainz-Díaz et al. (2000), quienes establecieron que al incrementar el tiempo de residencia se genera una disminución en el área superficial desarrollada, a causa de que las paredes entre los poros adyacentes se pueden consumir creando más microporos en los macroporos, lo que lleva a la disminución en el área superficial BET (pp. 1868-1870).

En la Figura 3.26 y Figura 3.27 se muestra la correspondencia entre el grado de gasificación y la porosidad de carbón a 850 y 900 °C respectivamente. Como se observa en ambas graficas la relación entre el burn-off y el índice de yodo se ajusta

a una línea recta. Lo que confirma el control químico de la reacción de gasificación del carbón con CO₂ indicado anteriormente.

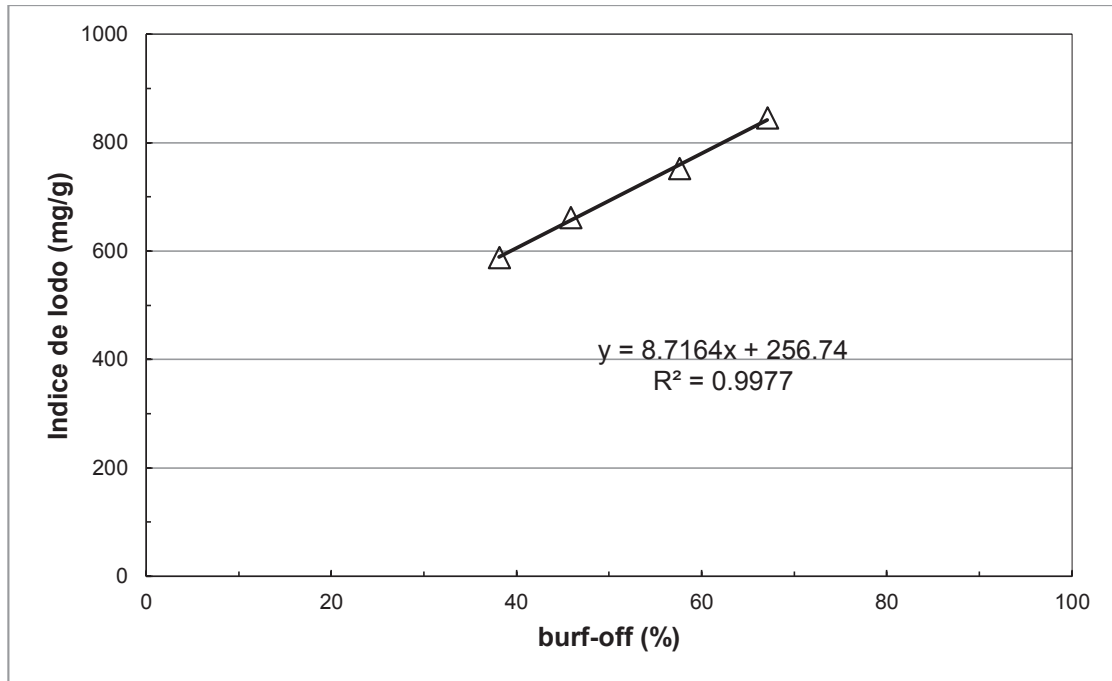


Figura 3.26. Relación lineal entre el índice de yodo y el burn-off para ensayos de activación física con CO₂ a 850°C a escala de laboratorio

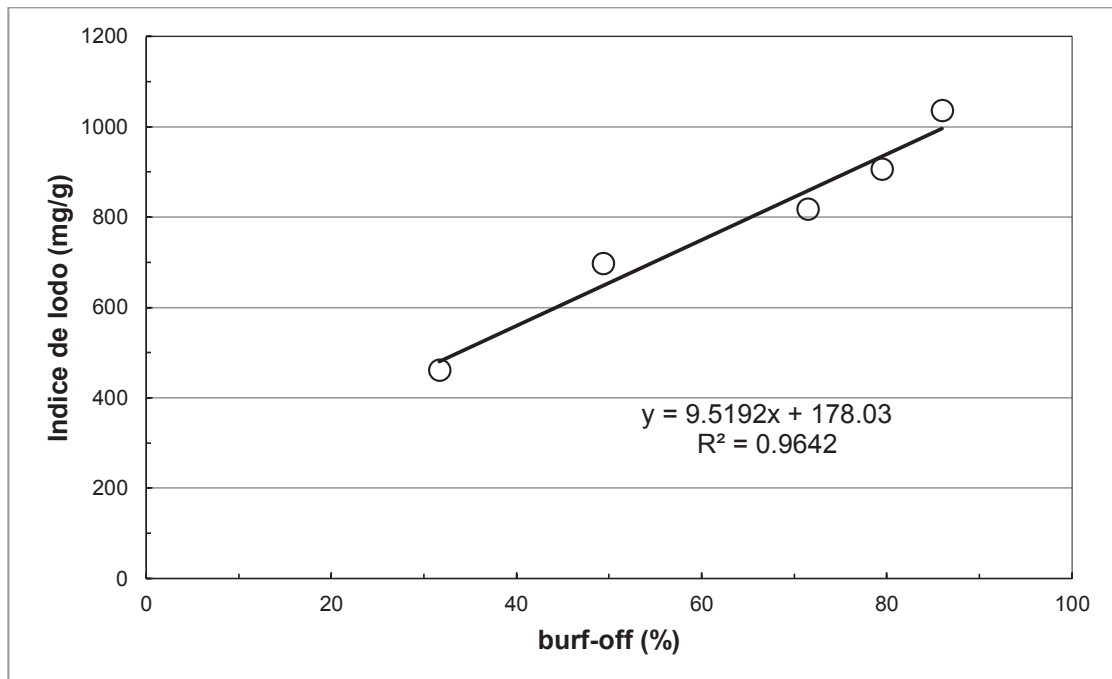


Figura 3.27. Relación lineal entre el índice de yodo y el burn-off para ensayos de activación física con CO₂ a 900°C a escala de laboratorio

Además se puede observar como el incremento de la temperatura influencia dentro de esta relación, mostrando la curva de 900 °C una mayor pendiente respecto de la 850 °C, favoreciendo de tal manera la velocidad de gasificación. Lo que se traducen en un incremento de la porosidad del material, ofreciendo así un carbón activado a 900 °C con un área superficial más desarrolla respecto del carbón obtenido a 850 °C.

3.3.2 CINÉTICA DE LA ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO₂

Para la cinética de activación se utilizó el modelo de conversión progresiva propuesto por Kunii y et al. 2008, explicado en la sección 1.4.5. El elemento analizado en este modelo fue el grado de gasificación en función del tiempo. En la Tabla 3.12 se encuentran resumidos los parámetros cinéticos obtenidos.

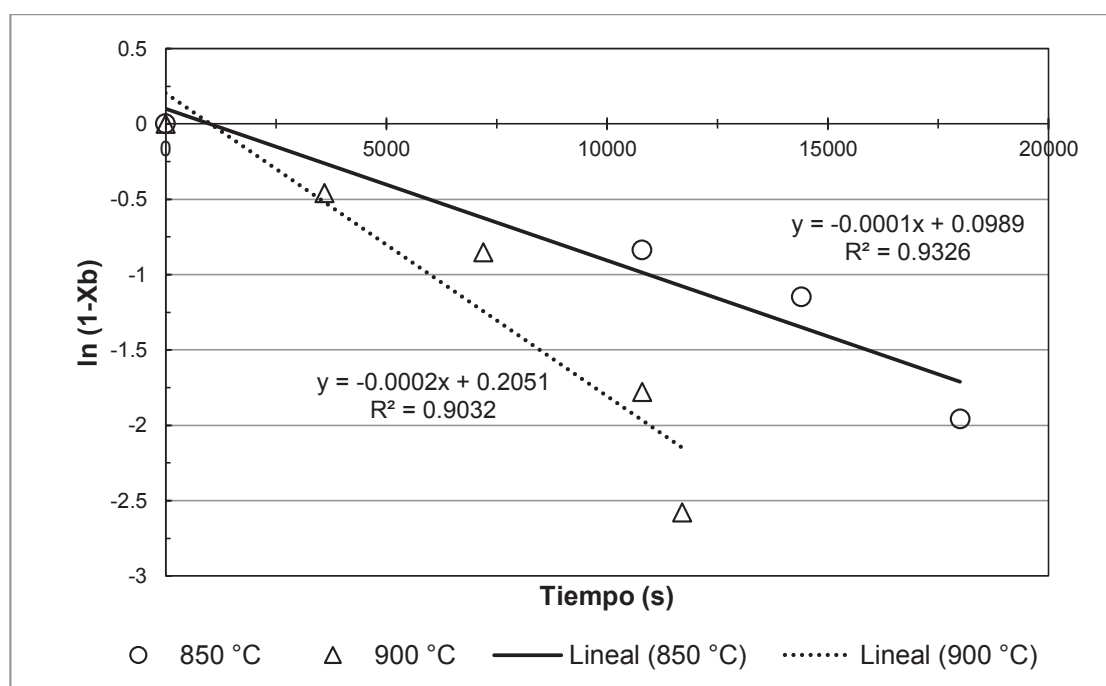


Figura 3.28. Linealización del $\ln(1-X)$ vs t , para la obtención de parámetros cinéticos de la activación con CO_2 para 850 y 900 °C a escala de laboratorio

En la Figura 3.28 se observa que la temperatura juega un rol muy importante dentro de la velocidad de gasificación, obteniéndose para el ensayo a 900 °C un tiempo de total conversión de 6,37 h con una constante de la velocidad de reacción de 26,9

$\text{cm}^3\text{gas mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Mientras que para una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ se estima $12,73\text{ h}$ para alcanzar una completa conversión con una constante de velocidad de reacción de $12,9\text{ cm}^3\text{gas mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Es decir el tiempo requerido para convertir o gasificar todo el material a $900\text{ }^\circ\text{C}$ es la mitad del requerido a una temperatura $50\text{ }^\circ\text{C}$ inferior, esta relación también puede ser observada en el valor de las constantes de velocidad de reacción obtenidas.

Tabla 3.12. Parámetros cinéticos de la activación física con CO_2 obtenidos a través del modelo de conversión progresiva

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	850	900
$k_r \times C_{\text{CO}_2} (\text{s}^{-1})$	1,0E-04	2,0E-04
$V_{\text{CO}_2} (\text{cm}^3)$	595,1	595,1
$n_{\text{CO}_2} (\text{mol})$	4,4E-03	4,6E-03
$C_{\text{CO}_2} (\text{mol}/\text{cm}^3)$	7,8E-06	7,5E-06
$k_r (\text{cm}^3\text{gas}/\text{mol}\times\text{s})$	12,9	26,9
$\tau (\text{h})$	12,73	6,37

3.3.3 EVALUACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRABAJO EN ENSAYO DE ACTIVACIÓN FÍSICA CON H_2O Y CO_2 A ESCALA PILOTO EN EL HORNO NICHOLS-HERRSHOFF

Dentro de esta etapa se trabajó con una muestra de carbón pirolizado de 1 kg a una temperatura de activación de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Se evaluó la influencia del vapor de agua en conjunto con el dióxido de carbono como agente activantes, los cuales fueron producidos por la combustión del GLP, adicionalmente se alimentó 5 kg/h de vapor de agua.

En la Figura 3.29, se compara la evolución del área superficial en función del tiempo de residencia para los ensayos realizados a escala de laboratorio con una atmosfera pura de CO_2 , respecto del ensayo efectuado a escala piloto con una atmosfera mixta diluida de CO_2 y H_2O . Se puede observar una marca diferencia entre los resultados obtenidos a escala de laboratorio respecto de la prueba piloto en el horno Nichols. El índice de yodo máximo alcanzado para el ensayo en el horno

Nichols fue de 540 mg I₂/ g CA para un tiempo total de 9 h, mientras que los ensayos efectuados en el horno tubular con una muestra de 1 g de carbón pirolizado muestra un valor máximo de 1036 mg I₂/ g CA para un tiempo de residencia de 3,25 horas; cabe señalar que a este tiempo la adsorción presentada por el carbón activado del ensayo piloto es inferior a los 300 mg I₂/ g CA.

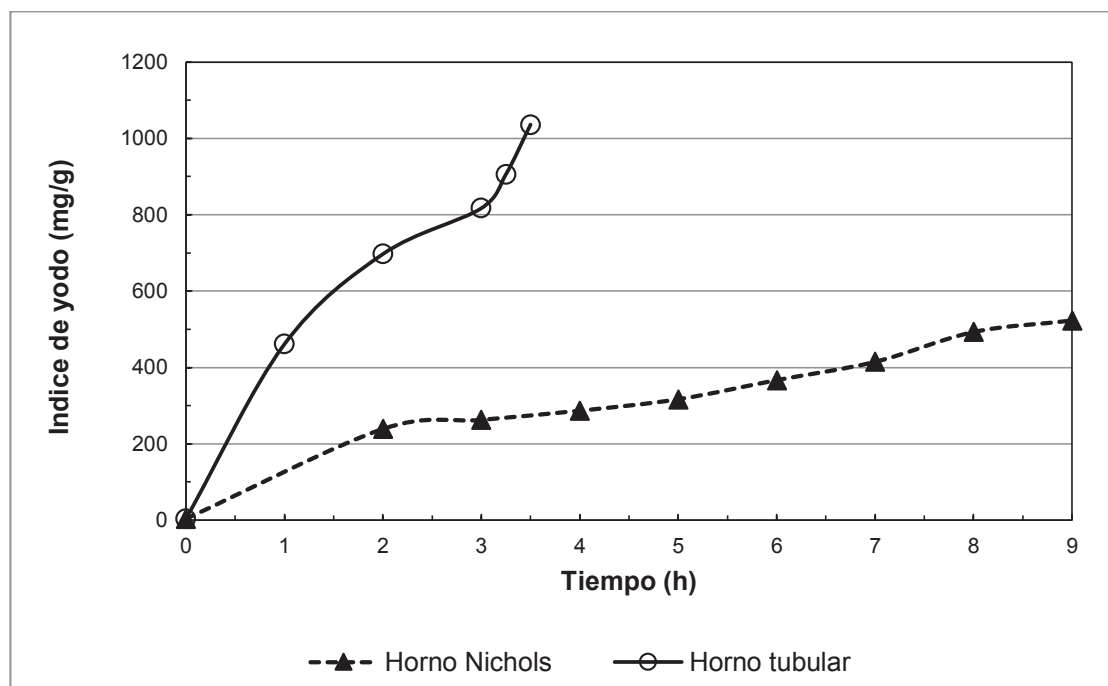


Figura 3.29. Índice de yodo en función de tiempo, comparación entre los ensayos realizados en horno tubular y horno Nichols para ensayos de activación física a 900 °C

Estas marcadas diferencias respecto de los resultados obtenidos se atribuye principalmente a la diferencia entre las concentraciones del gas activantes, ya que a escala de laboratorio se trabajó con CO₂ 100 %, mientras que en el horno Nichols al trabajar con un lambda de 0,94; la concentración de CO₂ representa tan solo el 10 % como se muestra en la Figura 2.5.

Cabe señalar que la prueba efectuada a escala piloto a más de que su atmosfera poseía concentraciones de CO₂ y H₂O diluidas, la difusividad de los gases en toda la masa de carbón se vio limitada a causa de que el método de agitación empleado no permitió que los gases penetren a toda la masa de igual forma, por ende no fue posible que accedieran fácilmente a los sitios activos, lo que se tradujo en tiempos de residencia mayores para lograr desarrollar su porosidad.

3.3.4 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN POLVO PROVENIENTE DEL ENSAYO PILOTO

El carbón activado producido en el ensayo piloto fue sometido a varias pruebas para determinar su porosidad, y presencia de microporos, mesoporos y macroporos.

3.3.4.1 Índice de azul de metileno

Para evaluar el índice de azul metileno se requirió de la elaboración de curvas de calibración para determinar la absorbancia de los equivalentes de carbón activado, los cálculos se encuentran en el ANEXO VII. Empleando las curvas de calibración obtenidas se determinó el índice de azul de metileno para el carbón activado proveniente del ensayo piloto, además se evaluó el carbón pirolizado y se comparó con un carbón activado comercial marca Darco S51, los datos se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Índice de azul de metileno del carbón activado en polvo producido a escala piloto a partir de NFU's

Carbón	g de azul de metileno / g de CA
Carbón pirolizado	0,14
Darco S51	22,43
CAP piloto	19,05

Los resultados en la Tabla 3.13, manifiestan que el carbón pirolizado no muestra adsorción ninguna, mientras que el carbón comercial presentó una gran adsorción del azul de metileno dentro de su estructura, por otra parte el carbón activado en polvo obtenido a escala piloto a 900 °C exhibió una adsorción aceptable lo que permite deducir que el carbón activado en polvo producido en este estudio puede ser empleado en el tratamiento de efluentes con carga de color.

3.3.4.2 Índice de decoloración de azúcar

El índice de decoloración de azúcar determina la macroporosidad del carbón activado de NFU's producido. Para su determinación se empleó la ecuación [Al.1].

Se determinó el índice de decoloración de azúcar para el carbón activado producido a escala piloto a 900 °C y atmosfera mixta de CO₂ y H₂O, además se analizó el carbón pirolizado precursor y un carbón activado comercial (Darco S51), con el objeto de compararlos, los resultados se muestran en la Tabla 3.14. A menor UBR, existe mayor adsorción de azúcar de la solución inicial.

Tabla 3.14. Índice de decoloración de azúcar de carbón activado producido a escala piloto en el horno Nichols

Absorbancia	UBR
Solución estándar 60 °Brix	194,2
Carbón pirolizado	192,3
Darco S51	25,9
CAP piloto a 900 °C	64,7

Se pudo observar que la solución estándar preparada se encontró dentro de los límites establecidos de 195 a 200 UBR, el carbón pirolizado no reflejó resultados atractivos lo cual era esperado en función de su insipiente área superficial. Mientras que el carbón activado en polvo a partir de NFU's mostró tener una alta macroporosidad. Se sabe que para que un carbón activado comercial sea de interés para su empleo en la industria alimenticia debe presentar un valor de UBR igual o menor que 35. Estos estándares son empleados por empresas embotelladoras de gaseosas como Coca-Cola Company (Flores, 2010).

A pesar de que el carbón activado producido posee características atractivas para su utilización en la industria de bebidas carbonatadas, cabe recalcar, que la materia prima empleada para la fabricación de este carbón son neumáticos de desecho, y en virtud de tal origen, este tipo de CAP no puede ser empleado en la industria de los alimentos o bebidas.

3.3.4.3 Caracterización de la morfología del carbón activado en polvo

Se realizaron fotografías con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB-EDX) del carbón activado obtenido del ensayo piloto a 900 °C y atmosfera mixta de CO₂ y H₂O. La Figura 3.30 muestra las fotografías recopiladas del carbón activado en polvo a distintos aumentos.

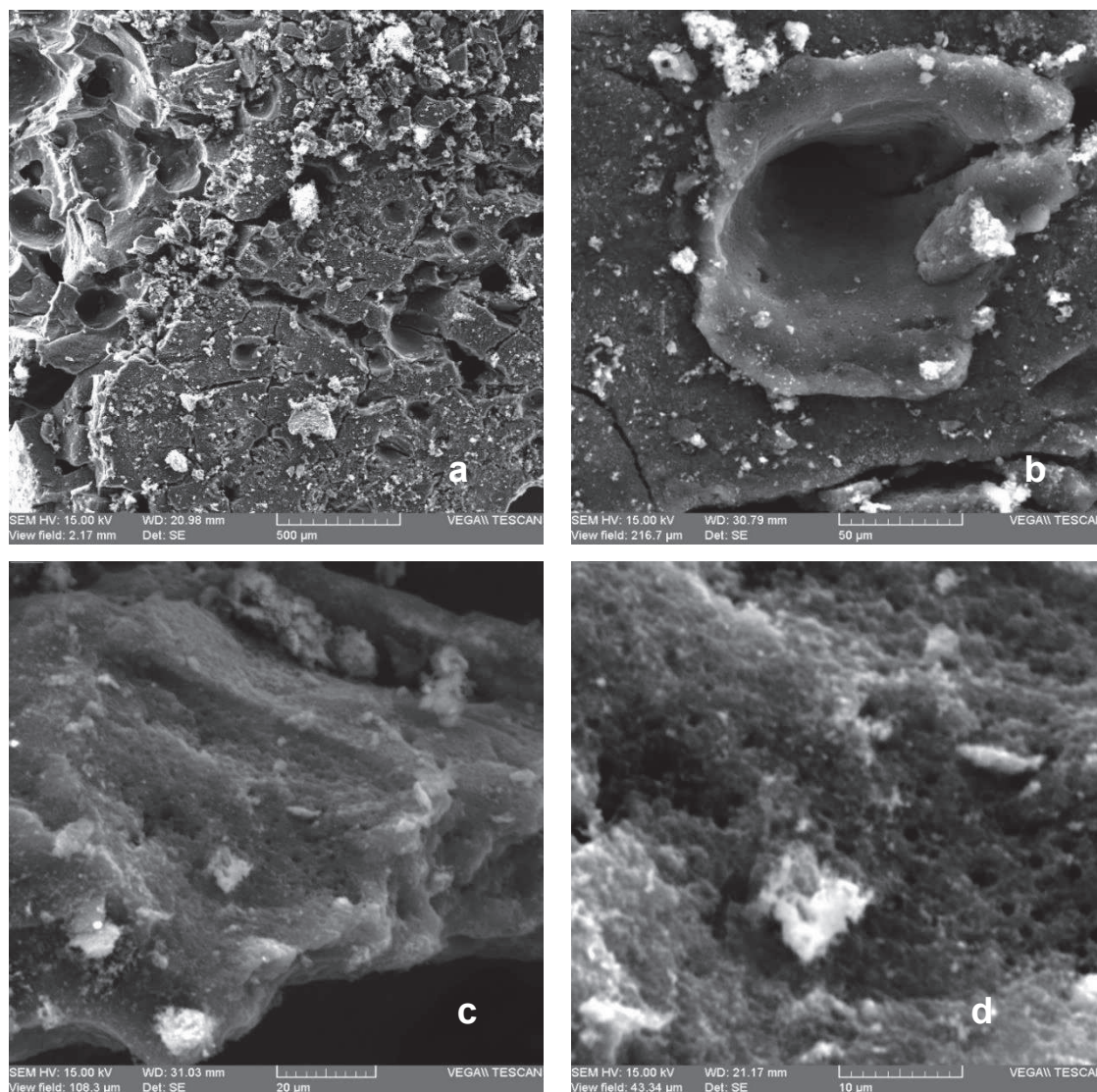


Figura 3.30. Fotografías de la morfología del carbón activado en polvo a distintos aumentos empleando MEB-EDX a) 50 x, b) 500 x, c) 2000 x, d) 5000 x

En las imágenes a, b, c y d de la Figura 3.30 se observa la distribución desordenada de los poros presentes en la superficie del carbón, se presume que los poros que se observan en estas imágenes corresponden a los macroporos desarrollados

durante el proceso de activación, además se puede apreciar la presencia de grietas dentro de la superficie del carbón demostrando una vez más su baja dureza.

3.4 DISEÑO CONCEPTUAL Y DIMENSIONAMIENTO DE EQUIPOS PRINCIPALES PARA UNA PLANTA DE 10 t/mes DE CAP DE NFU's

El diagrama de flujo se estableció en función de una producción estimada de 10 t/mes de carbón activado en polvo a partir de neumáticos fuera de uso. Los equipos principales tal como el horno de pirólisis y activación, trituradoras, caldero y tanques de almacenamiento; fueron diseñados en función de los resultados obtenidos en los ensayos a escala de laboratorio y piloto. A continuación se detallada los criterios empleados y las dimensiones obtenidas para cada equipo.

3.4.1 ESTIMACIÓN DEL FLUJO DE ALIMENTACIÓN Y LOCALIZACIÓN DE LA PLANTA

Se consideró que para producir 10 t/mes de carbón activado pulverizado con un índice de yodo superior a los 500 mg I₂/g CA, se requirió aproximadamente 16,5 t/mes de carbón pirolizado, considerando que alrededor del 40 % del peso de carbón alimentado fue gasificado durante el proceso de activación. Mientras que durante el proceso de pirólisis se produce una pérdida de peso cercana al 33%, a causa de la descomposición térmica del material volátil; lo que llevó a estimar un flujo de caucho triturado de 50 t/mes. Por otra parte, el proceso de trituración generó pérdidas de peso asociadas al contenido metálico correspondiente a un 15% en peso, considerando el peso promedio de un neumático de automóvil expuesto en la Tabla 3.1, permitió determinar un flujo aproximado de 10 138 neumáticos/año a ser alimentados al proceso.

Si se conoce, que la generación anual de llantas de desecho en el DM de Quito para el año 2011 bordeó los 755 726 neumáticos. Se propone tratar alrededor del 16,1 % del total de llantas generadas en ese año. Sin embargo, existe un pasivo ambiental de NFU's que supera los 3 millones de neumáticos según datos del municipio del DM de Quito; que si comparamos con el flujo a ser tratado representa apenas el 4,1 % del total de llantas que se tienen al momento dispuestas en botaderos municipales, vulcanizadoras, taller mecánicos o zonas desconocidas.

En cuanto a la localización de la industria, se estima que la misma debería estar ubicada cerca de la ciudad de Quito en la parroquia rural de Pifo, cerca del centro de recolección de desecho del Inga, donde la materia prima se encuentra de forma mayoritaria. Los servicios básicos que requerirá la planta para su operación serán agua, alcantarillado, energía eléctrica trifásica y teléfono.

3.4.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO PULVERIZADO A PARTIR DE NFU's

La planta de producción de carbón activado a partir de NFU's tendrá una capacidad de procesamiento de 122 000 neumáticos/año y trabajará continuamente en un régimen de 24 horas, con excepción del área de trituración que se ha dispuesto una jornada de 8 h/día. El proceso de producción de carbón activado empieza con el arribo de la materia prima. Después, los NFU's son triturados y se separa el contenido metálico del caucho, posteriormente serán transportados hacia un horno rotatorio donde se llevará acabo la carbonización y activación. Seguido de ello el producto será enfriado y ensacado. El diagrama de bloques del proceso y el balance másico se presenta a continuación en la Figura 3.31.

El horno rotativo tiene una atmósfera rica en vapor de agua, ya que el proceso considera una activación física con dióxido de carbono y vapor de agua. Al quemador del horno se introduce aire para la combustión del GLP considerando una relación de 14,56 kg aire/kg de GLP.

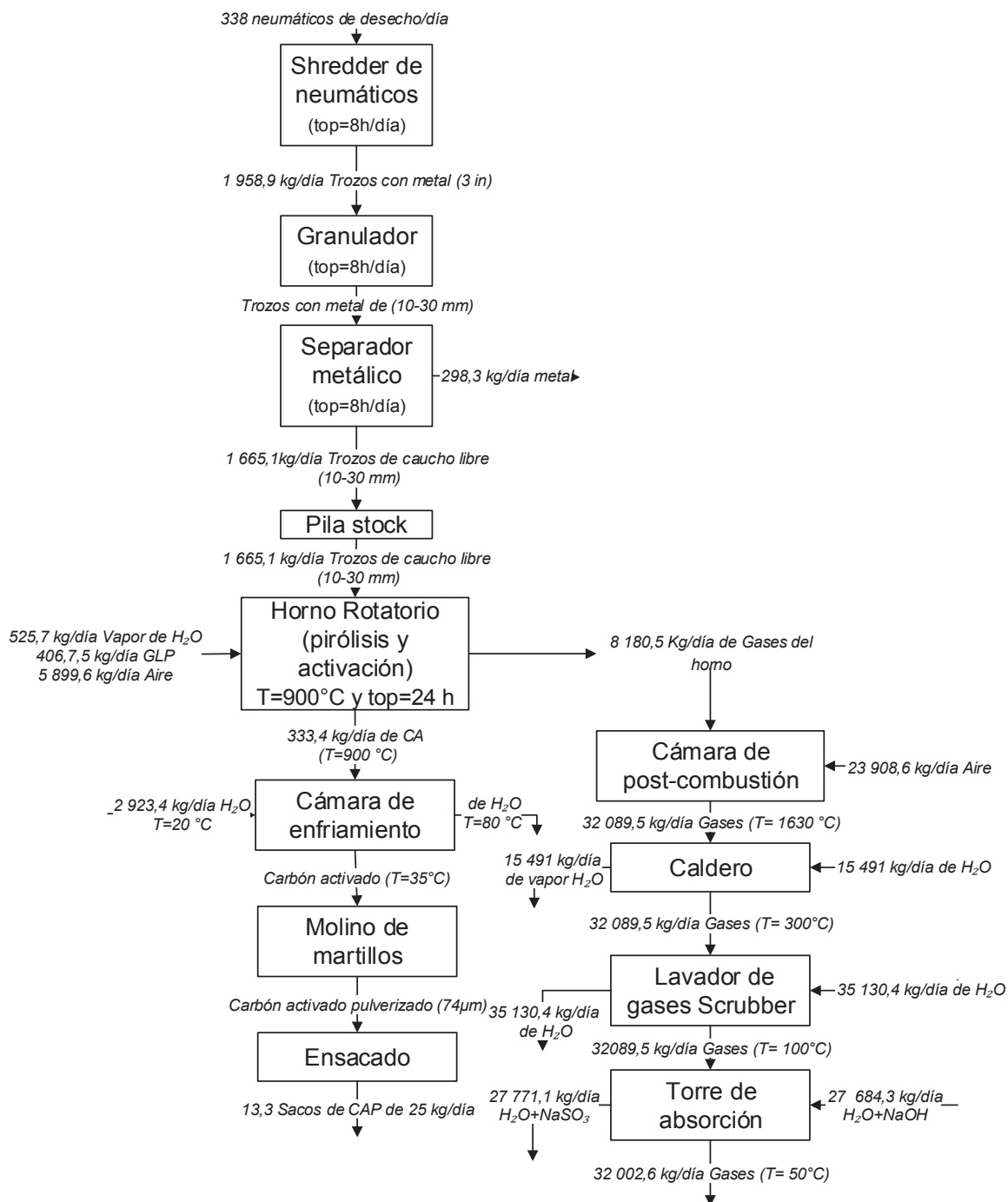


Figura 3.31. Diagrama de bloques del proceso de producción de carbón activado de neumáticos fuera de uso

Dicho equipo debe alcanzar una temperatura de aproximadamente 900 °C, para asegurar la correcta pirólisis y activación del caucho de NFU's. El horno trabaja en una jornada de 24 h durante todo el año, durante este tiempo siempre debe estar

encendido para conservar en buen estado su refractario. Se estima un paro anual para el mantenimiento del refractario de las paredes del horno.

El carbón activado de NFU's que sale del horno es transportado por medio de un tornillo sin fin hacia la molienda. Este tornillo permite que el carbón activado que sale a 900 °C del horno, se enfríe hasta 35 °C para poder ser manipulado y pulverizado. Dicho enfriamiento se logra gracias al intercambio de calor con agua como fluido refrigerante. El producto es transportado hacia un molino de martillos para su pulverización hasta un $d_p = 74 \mu\text{m}$ y puesto en sacos de 25 kg para su posterior comercialización. Con la finalidad de asegurar que la planta de carbón activado de NFU's tenga un adecuado manejo de sus emisiones gaseosas producidas por la combustión del GLP, pirólisis y activación del caucho de llantas; y considerando el contenido de azufre presente en la materia prima, se dispondrá un tratamiento previo a ser enviados al ambiente con el objeto de cumplir con la normativa ambiental vigente.

En primer lugar, los gases que salen del horno son conducidos a una cámara de post-combustión. El objetivo de esta cámara es lograr una combustión completa de los gases producidos durante la pirolisis y activación de las llantas, razón por la cual se mezcla esta corriente de gases de combustión con una corriente de aire necesario considerando un 30 % de exceso. La temperatura y composición de los gases rica en compuestos combustibles permite que estos se auto-inflamen, por lo que no es necesario agregar combustible extra para dicho propósito (Wark y Warner, 2002, p. 293-296). Los gases que salen de postcombustión, están formados principalmente por CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , y SO_2 . Cabe señalar que debido al proceso de combustión es exotérmico la temperatura de salida del proceso de post-combustión se eleva arrojando un valor estimado de 1 630 °C. Razón por la cual se plantea sean usados en la producción de vapor de agua en requerido para el proceso de activación.

Estos gases serán llevados a un caldero donde intercambiarán calor con una mezcla de agua previamente precalentada a 90 °C proveniente del tornillo sin fin y agua temperatura ambiente, con el objetivo de producir el vapor de agua. Sin

embargo, la cantidad de energía que tienen dichos gases permite que estos produzcan más vapor del que se necesita para la activación. Por dicha razón, el vapor producido en excedente va a ser utilizado para la generación de energía eléctrica que supla en parte los requerimientos energéticos de la planta.

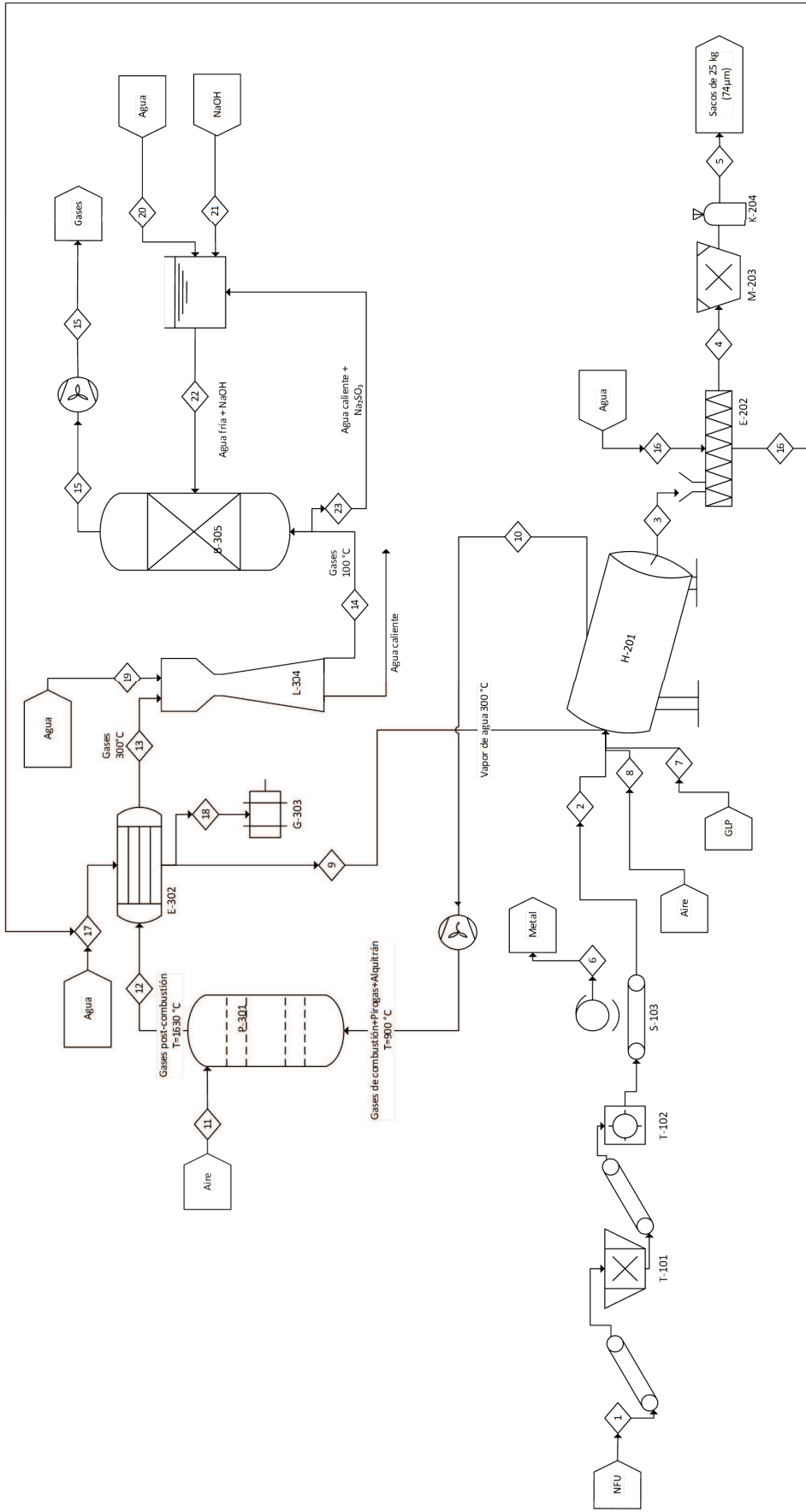
Después de pasar por el caldero, los gases se dirigirán a un lavador Venturi cuyo objetivo principal es disminuir la temperatura de los gases de post-combustión y así evitar la contaminación térmica además de eliminar el material particulado que se encuentra asociado a las emisiones. Dichos gases se dirigirán a una torre de absorción donde, mediante la inyección de una solución de NaOH, el SO₂ de los gases será eliminado de la corriente.

3.4.2.1 Diagrama PFD del proceso de producción de carbón activado partir de neumáticos de desecho

En la Tabla 3.15 se detalla el listado de los equipos requeridos para poder producir carbón activado en polvo a partir de NFU's, mientras que en la Figura 3.32 se describe el diagrama del proceso.

Tabla 3.15. Identificación de los equipos diseñados

Código de identificación	Descripción del equipo
T-101	Shredder de neumáticos
T-102	Rallador de chip de neumáticos
S-103	Separador magnético
H-201	Horno rotatorio
E-202	Tornillo sin fin de enfriamiento
M-203	Molino de martillos
K-204	Ensacadora
P-301	Cámara de postcombustión
E-302	Caldero pirotubular
G-303	Generador de energía
L-304	Lavador húmedo de gases (Venturi scrubber)
B-305	Torre de absorción de SO ₂



Corrientes (kg/dib)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Leñas	1958.9																							
Carucho	1665.0																							
Carbon Activado			333.3	333.3	333.3																			
Metal						298.3																		
Aire						406.7																		
Aguas																								
Alquitran																								
Gases																								
SO ₂																								
NaOH																								
Na ₂ SO ₃																								
Total	1958.9	1665.0	333.3	333.3	333.3	298.3	406.7	5899.6	525.7	8180.5	23908.6	32089.5	32089.5	32002.6	2923.4	22461.1	14858.8	35130.4	27576.0	108.3	27576.0	27684.3	370.7	

Escuela Politécnica Nacional
Figura 3.32. Diagrama PFD
 Planta de producción de carbón activado de NFU's
 Isaac Meza Trujillo
 Fecha: 28/03/14
 Página: 1 de 1

3.4.2.2 Dimensionamiento de los equipos de reducción de tamaño

Se debe dimensionar un sistema de reducción de tamaño para la materia prima que se introducirá al horno. Para lo cual se seleccionó una trituradora de neumáticos también conocida como “shredder”, las especificaciones se encuentran la Tabla 3.16.

Para el área de trituración se considera una jornada laboral de 8 h/día debido al mantenimiento constante que requieren las maquinas trituradoras por el continuo desgaste de las cuchillas y engrase que requieren. Por lo cual se estima una alimentación de 43 neumáticos/h. El producto obtenido tiene un tamaño nominal de 3 pulgadas (chip de 7,6 cm), a este tamaño de partícula el metal contenido en los neumáticos todavía no se encuentra liberado, por lo que se requiere de una trituración secundaria.

Tabla 3.16. Dimensiones del shredder de neumáticos

Parámetro	Valor	Unidades
Modelo	TSD 832	-
Numero de motores	2	-
Potencia	15	kW
Dimensiones de la cámara de corte LxW	804×460	mm
Dimensiones del equipo LxWxH	2 796×1 256×2 311	mm
Capacidad	800-1 000	kg/h
Tamaño de partícula del producto	3 (chips)	pulgadas

Tabla 3.17. Dimensiones del rallador de neumáticos

Parámetro	Valor	Unidades
Modelo	TR1732	-
Numero de motores	1	-
Potencia	75	kW
Dimensiones del equipo LxWxH	1 720x1 730x2 316	mm
Capacidad	700-1 000	kg/h
Tamaño de partícula del producto	10-30	mm

Tabla 3.18. Dimensiones del separador magnético

Parámetro	Valor	Unidades
Modelo	DCT-1000	-
Numero de motores	1	
Potencia (kW)	9	kW
Dimensiones del equipo LxWxH (mm)	2 810x1 700x880	mm
Peso del equipo	3 380	kg
Ancho de banda	1 000	mm
Velocidad de la banda	>4,5	m/s

Un rallador de chips o también llamado “grater” de neumáticos ha sido seleccionado para efectuar la reducción de tamaño hasta un tamaño de partícula entre 10-30 mm. A este tamaño el metal se encuentra liberado y puede ser recuperado por el separador magnético. Las especificaciones de cada equipo se encuentran descritas en la Tabla 3.17 y Tabla 3.18.

3.4.2.3 Dimensionamiento del horno rotatorio

Para el cálculo de las dimensiones del horno se empleó la ecuación de Sullivan y las derivaciones planteadas por el modelo de Colina (Colina, Caballero y Costa, 2002, p. 108; Sullivan, Charles y Oliver, 1927, p. 30), las ecuaciones empleadas en el cálculo de las dimensiones del horno se encuentran detalladas en la sección 2.4.

Tabla 3.19. Datos empleados en el dimensionamiento del horno rotatorio

Parámetro	Valor	Unidades
Tiempo de carbonización	30	min
Tiempo de activación	540	min
Temperatura de activación	900	°C
Ángulo de reposo del material	38,2	Grados sexagesimales
Densidad del caucho (2-3 cm)	423	kg/m ³
Densidad del carbón (2-3 cm)	530	kg/m ³

Para el diseño se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones: la densidad empleada en los cálculos fue una densidad media entre la del caucho y la del carbón, además se asumió que el ángulo de reposo del material permaneció invariable durante toda la residencia del material en el horno. Utilizando una relación inicial D/L equivalente a 1/14 y reemplazando los datos dispuestos en la Tabla 3.19 en la ecuación [2.9], se obtuvo una primera aproximación. Luego el tiempo de residencia fue recalculado para las dimensiones obtenidas empleando la ecuación [2.10]. Este proceso se repitió, hasta encontrar una convergencia en las dimensiones del horno que arrojen un tiempo de residencia próximo al obtenido en los ensayos piloto. Las condiciones finales de operación y las dimensiones derivadas se encuentran detalladas en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20. Condiciones de operación y dimensiones del horno rotatorio

Parámetro	Valor	Unidades
Velocidad de giro	3,00	RPM
Factor	2	con paletas
Angulo de inclinación	5	%
Porcentaje de llenado	9,00	%
Tiempo de residencia recalculado	576,09	min
Temperatura de operación	900	°C
Diámetro	1,3	m
Longitud	13,5	m
Longitud/diámetro	1/10	
Flujo de alimentación	138,75	kg/h
Flujo de descarga	13,89	kg/h

Cabe recalcar que a pesar de que las pruebas realizadas a escala de laboratorio y escala piloto consideraron los procesos de pirólisis y activación por separado, dentro del diseño se escogió un horno rotatorio con el equipo más adecuado ya que trabajo bajo un régimen de alimentación continua. Con lo cual se considera que la carbonización del material se produce en los primeros metros del horno, otorgando la sección restante del horno para que se produzca la activación del carbón pirolizado generado.

Para calentar el horno hasta la temperatura de operación se propuso emplear al GLP como combustible debido a que es una de los combustibles fósiles menos contaminante y libre de contenido de azufre. Además permite el control de la atmosfera al interior del horno. Puesto que se requiere trabajar bajo una atmosfera reductora con una lambda inferior a 1. Para lo cual se consideró la combustión incompleta del GLP.

El cálculo del combustible necesario se realizó mediante un balance general de energía sobre el horno rotatorio, la ecuación [3.3] define el balance general.

$$\{entra\} - \{sale\} + \{genera\} - \{consume\} = \{acumula\} \quad [3.3]$$

Se sabe que dentro del sistema no existe ni acumulación, ni generación de energía; la ecuación antes mencionada reduce sus términos considerando simplemente la energía con la que ingresa la materia prima menos la energía de los productos que abandonan el sistema menos la energía consumida por las reacciones de pirólisis y activación como se muestra en la Figura 3.33.

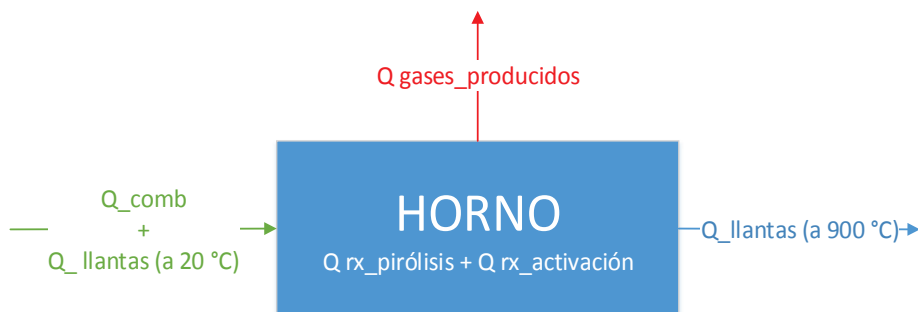


Figura 3.33. Diagrama de bloques del balance energético en el horno rotatorio.

La nueva ecuación planteada se define a continuación.

$$\dot{Q}_{comb} = \dot{Q}_{llantas} + \dot{Q}_{rx_pirólisis} + \dot{Q}_{rx_activación} + \dot{Q}_{gas_comb} + \dot{Q}_{gas_pirólisis} + \dot{Q}_{gas_activación} \quad [3.4]$$

Los cálculos respecto de gasto de combustible se encuentran detallados en el ANEXO VIII. A continuación la Tabla 3.21 se detalla los resultados obtenidos respecto de los requerimientos energéticos del horno rotatorio.

Tabla 3.21. Requerimientos energéticos del horno rotatorio para la producción de 10 t/mes de carbón activado de NFU's

Parámetro	Valor	Unidades
Consumo de GLP	16,95	kg/h
Consumo de aire	245,82	kg/h
Flujo volumétrico de aire bajo condiciones normal (25 °C y 1 atm)	208,28	Nm ³ /h
Lamda de trabajo	0,94	
Temperatura de operación	900	°C

Para el cálculo de la composición los gases condensables y no condensables producto de la pirólisis se ha empleado resultados reportados por de Marco Rodríguez, Laresgoiti, Cabrero, Torres, Chomon, y Caballero (2001), se encuentran detallados en la Tabla 3.22 (p. 18).

Tabla 3.22. Composición de los gases no condensables producto de la pirólisis de NFU's

Compuesto	Contenido en volumen (%)
CO ₂	9,4
CO	4,8
H ₂ S	5,1
CH ₄	19,8
etano (C ₂ H ₆)	9,1
etileno (C ₂ H ₄)	9,4
Propano (C ₃ H ₈)	4,4
Propileno(C ₃ H ₆)	6,4
Butano (C ₄ H ₁₀)	3,8
Butileno (C ₄ H ₈)	17,5
Pentano (C ₅ H ₁₂)	4,8
Penteno (C ₅ H ₁₀)	2,8
Hexano (C ₆ H ₁₄)	1,7
Hexeno (C ₆ H ₁₂)	1,0
Total	100

(de Marco Rodríguez et al., 2001, p.18)

Además se consideró que el porcentaje de pyrogas generado equivale a un 15 % de la masa de llantas pirolizadas. De igual manera se estimó que el alquitrán producido representa el 52 % del peso de caucho alimentado al proceso de pirólisis. Se realizaron estas consideraciones en virtud de la dificultad por encontrar las formulas químicas del caucho vulcanizado, alquitrán y carbón pirolizada, además de la imposibilidad de generar una ecuación balanceada que defina la reacción de pirólisis de los neumáticos de desecho.

Los gases producidos por las reacciones de activación física con vapor de agua y dióxido de carbono se describen a continuación:



Es importante mencionar que el 80% del carbón producido en la pirólisis reacciona según la ecuación [3.5] y el 20% según la ecuación [3.6] (Kunii et al., 2008, p. 37). En función de antes descrito y calculando los gases generados por la combustión incompleta del GLP se obtuvo la composición final de los gases que van a ser tratados en la cámara de postcombustión, la cual se describe en la Tabla 3.23 . Los cálculos pertinentes se encuentran en el ANEXO VIII.

Tabla 3.23. Composición de los gases de salida del horno rotatorio

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Contenido w/w (%)
Alquitrán	36,08	10,1
CO ₂	30,88	10,4
CO	33,86	9,5
H ₂	1,82	0,5
O ₂	6,98	2,0
H ₂ O	32,55	12,0
N ₂	188,54	52,8
H ₂ S	1,60	0,4
CH ₄	0,82	0,2
Etano (C ₂ H ₆)	0,71	0,2

Tabla 3.23. Composición de los gases de salida del horno rotatorio (**continuación...**)

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Contenido w/w (%)
Etileno (C ₂ H ₄)	0,68	0,2
Propano (C ₃ H ₈)	0,50	0,1
Propileno (C ₃ H ₆)	0,70	0,2
Butano (C ₄ H ₁₀)	0,57	0,2
Butileno (C ₄ H ₈)	2,54	0,7
Pentano (C ₅ H ₁₂)	0,90	0,3
Penteno (C ₅ H ₁₀)	0,51	0,1
Hexano (C ₆ H ₁₄)	0,38	0,1
Hexeno (C ₆ H ₁₂)	0,22	0,1
Total	340,86	100,0

3.4.2.4 Dimensionamiento del molino de martillo

Al ser el carbón activado producido a partir de NFU's un material frágil de baja dureza su presentación será en polvo. Para lo cual se ha escogido un molino de martillos para la homogenización y pulverización del carbón activado de NFU's. Se estima que el molino a utilizar debe ser diseñado con un factor de 1,5 de sobredimensionamiento por posibles paros que ocasionen trabajo acumulado. En función de lo anteriormente expuesto, se muestra en la Tabla 3.24 el dimensionamiento del molino.

Tabla 3.24. Dimensiones del molino de martillos para pulverización de carbón activado NFU's

Parámetro	Valor	Unidades
Cantidad de carbón activado procesado	333,3	kg/día
Flujo de carbón activado alimentado	13,89	kg/h
Factor de sobredimensionamiento	1,5	
Capacidad final del molino	20,83	kg/h
Tamaño de partícula de la alimentación	10-30	mm
Tamaño de partícula a la salida del molino	74	µm

3.4.2.5 Dimensionamiento del tornillo sin fin de enfriamiento del carbón activado

Este equipo consiste en un tornillo sin fin con una chaqueta de enfriamiento, que permite que el carbón activado que sale del horno a 900 °C se enfríe hasta 35 °C, para evitar que el mismo no se consuma al entrar en contacto con aire a altas temperaturas, además sirve como transporte a hacia el molino de martillo donde es pulverizado y finalmente ensacado. Por un lado, en el interior existe un tornillo transportador que lleva al material hacia el siguiente proceso, mientras que a través del anillo formado por los dos tubos concéntricos, se introduce agua a razón de 1,22 m/s en contracorriente para permitir el enfriamiento del carbón hasta una temperatura que pueda ser manipulado (Luna, González, Gordón y Martín, 2007, p. 46). Los resultados obtenidos respecto del diseño del tornillo sin fin se encuentran detallados en la Tabla 3.25.

Tabla 3.25. Condiciones de operación y dimensiones del tornillo sin fin con chaqueta de enfriamiento

Parámetro	Valor	Unidades
Flujo de material	13,89	kg/h
Velocidad de giro	0,5	RPM
Factor paso de tornillo	0,5	
Diámetro de tornillo	0,19	m
Diámetro externo de la chaqueta	0,23	m
Paso de tornillo	0,10	m
Temperatura del carbón	900	°C
Temperatura salida carbón	35	°C
Temperatura entrada agua	20	°C
Temperatura salida agua	90	°C
Flujo másico de agua de enfriamiento	121,8	kg/h
Longitud	11,9	m
Tiempo de residencia	47,7	min

3.4.2.6 Ensacado

El carbón activado que sale del molino de martillos será después puesto en sacos para la venta. La presentación comercial más común al por mayor es en sacos de 25 kg. El ensacado será hecho de forma manual. La Tabla 3.26 muestra la cantidad de sacos que serán producidos necesarios de acuerdo a la cantidad de carbón activado que produce la planta al día.

Tabla 3.26. Condiciones de operación y dimensiones del horno rotatorio

Parámetros	Valor	Unidades
Flujo de carbón activado producido por hora	13,89	kg/h
Flujo de carbón activado pulverizado por día	333,3	kg/día
Número de sacos de carbón activado	Aprox. 13,5	Sacos/día

3.4.2.7 Dimensionamiento de cámara de postcombustión

En esta etapa los gases provenientes de la pirólisis y activación en el horno rotatorio serán combustiónados con 30 % en exceso de aire (dato tomado de la empresa Agrigasesa). Estos gases como se observa en la Tabla 3.23 contienen una gran cantidad de gases combustibles que pueden ser oxidados y transformados en dióxido de carbono, dióxido de azufre y vapor de agua. Además se consideró que al mezclar los gases de salida del horno con aire a alta temperatura, estos se auto-combustionan sin la necesidad de agregar combustible.

Las reacciones que se llevarán a cabo dentro de la cámara de post-combustión se encuentran detalladas en la Tabla 3.27. Cabe recalcar que al no poseer una fórmula química que represente al alquitrán se decidió calcular los gases generados por su combustión empleando la composición elemental propuesta por de Marco Rodríguez et al., el cálculo se encuentra en el ANEXO VIII (pp. 14-18).

Tabla 3.27. Reacciones de combustión de los gases provenientes del horno rotatorio

Compuesto	Reacción de combustión
Monóxido de carbono	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$
Hidrogeno	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$
Sulfuro de hidrógeno	$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$
Metano	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Etano	$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$
Etileno	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$
Propano	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$
Propileno	$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$
Butano	$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$
Butileno	$C_4H_8 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$
Pentano	$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$
Penteno	$C_5H_{12} + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 5CO_2 + 5H_2O$
Hexano	$C_6H_{14} + \frac{19}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 7H_2O$
Hexeno	$C_6H_{12} + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

A partir de las ecuaciones de combustión determinadas anteriormente, se calculó la composición de los gases de salida de la postcombustión, los cuales se resumen en la Tabla 3.28.

Tabla 3.28. Gases de salida de la cámara de postcombustión

Componente	Flujo másico (kg/h)	Contenido w/w (%)
CO ₂	223,48	16,71
H ₂ O	95,34	7,13
SO ₂	4,02	0,30
O ₂	61,45	4,59
N ₂	952,76	71,26
Total:	1337,06	100

En función de la relación C/H y empleado el poder calórico que posee el alquitrán componente mayoritario de la mezcla gaseosa a oxidar se estimó la temperatura de combustión de los gases en 1 630 °C. Con el volumen de gases estimado se calculó el volumen de la cámara de postcombustión, asumiendo un tiempo de residencia de 3 s los resultados se muestran a continuación (Castells, 2005, p. 345).

Tabla 3.29. Condiciones de operación y dimensiones de la cámara de postcombustión

Parámetro	Valor	Unidades
Flujo volumétrico de los gases alimentados (900 °C y 0,72 atm)	6210,42	m ³ /h
Flujo de aire requerido bajo condiciones normal (25 °C y 1 atm)	844,07	m ³ /h
Tiempo de residencia	3	s
Volumen cámara post combustión	5,2	m ³

Para aprovechar el calor que poseen los gases que abandonan la cámara se ha estimado emplearlo para la generación de vapor en el caldero.

3.4.2.8 Dimensionamiento del caldero

Como se explicó anteriormente los gases provenientes de la cámara de postcombustión se emplearan para generar el vapor requerido para la activación física del carbón. Además se consideró que el agua empleada en el enfriamiento del carbón será alimentada al caldero para la producción de vapor. Para calcular la temperatura de salida de los gases que abandonan el caldero se realizó un balance de energía en el caldero. Se estimó que la temperatura de salida para los gases era de 1 606,7 °C. Sin embargo se conoce según Perry (1982), que la temperatura límite de operación del lavador Venturi es de 300 °C. Por lo cual, generar tan solo el vapor requerido para el proceso de activación no permite enfriar los gases hasta dicha temperatura.

En función de este requerimiento se decidió diseñar el caldero para producir vapor hasta que los gases se enfríen hasta una temperatura que los gases puedan

ingresar al tratamiento en el lavador Venturi. El vapor excedente se empleará para la producción de energía eléctrica para reducir el consumo energético. Las condiciones de operación y la capacidad del caldero se describen en la Tabla 3.30, mientras que los cálculos realizados se detallan en el ANEXO VIII.

Tabla 3.30. Condiciones de operación y capacidad del caldero

Parámetro	Valor	Unidades
Masa de vapor generado	15 384,5	kg/día
Masa de vapor requerido en el horno	525,73	kg/día
Masa de vapor remanente para generación eléctrica	14 858,7	kg/día
Consumo de agua	0,64	m ³ /h
Potencia del caldero	41	BHP

3.4.2.9 Dimensionamiento de lavador Venturi

La instalación de un Lavador Venturi tiene como objetivo la eliminación del material particulado asociado a los gases y la disminución de la temperatura de la corriente gaseosa tratada. Un Venturi consiste en un canal de flujo rectangular o circular que converge a una garganta de sección estrecha y luego diverge nuevamente a su área original en la sección transversal como se muestra en la Figura 3.34 (Wark et al. 2002, pp. 293-295).

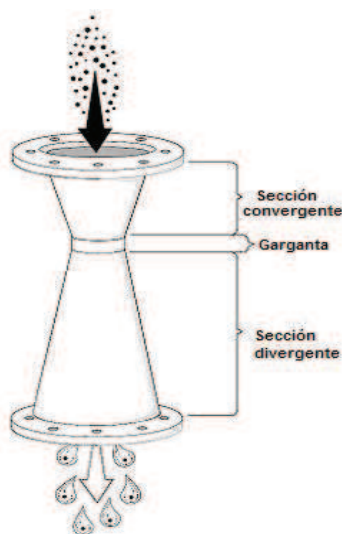


Figura 3.34. Esquema de un lavador Venturi
(Wark et al. 2002, pp. 293-295)

Dicho material particulado se produce por la pirólisis de las llantas durante su tratamiento dentro del horno y por la quema del combustible. Se estima que el tamaño de dicho material será mayor o igual a 5 μm . Sin embargo no se pudo determinar la cantidad de material particulado generado ya que no se caracterizó las emisiones gaseosas producidas durante la experimentación. La Tabla 3.31 muestra datos de diseño que fueron tomados para determinar el consumo de agua que tendrá el Venturi y las dimensiones del mismo.

Tabla 3.31. Datos para diseño del lavador Venturi

Propiedad	Valor	Unidades
Consumo de agua	0,4 – 1	(L agua/m ³ de gas)
Velocidad de gas	60 – 90	(m/s)
Relación de áreas entrada–garganta	4:1	
Ángulo del cono	5-7	Grados sexagesimales
Temperatura de entrada de los gases	300	°C
Temperatura de salida de los gases	100	°C

(Perry, 1981, p. 1617; Wark et al., 2002, p. 293)

La Tabla 3.32 muestra las dimensiones finales del lavador Venturi para el tratamiento de gases de la planta de carbón activado de NFU's.

Tabla 3.32. Dimensionamiento del lavador Venturi

Parámetro	Valor	Unidades
Temperatura de entrada de gases	300	°C
Temperatura de salida de gases	100	°C
Temperatura de entrada del agua	20	°C
Temperatura de salida del agua	64,15	°C
Consumo de agua	1,45	m ³ /h
Diámetro de la garganta con velocidad de gas de 60 m/s	0,11	m
Diámetro de la boca con velocidad de gas de 60 m/s	0,22	m

3.4.2.10 Dimensionamiento de la torre de absorción

La torre de absorción es un equipo que permite la eliminación del dióxido de azufre producto de la oxidación del azufre presente en los neumáticos en porcentaje. Este componente se emplea en el proceso de vulcanización de las llantas y se estima corresponde entre el 1-1,5 % del peso de un neumático como lo han citado varios autores (López et al. 2009a, p. 24; Guelorget et al. 1993, p. 21; WRAP, 2006 p, 4). Además se conoce según decreto ejecutivo 1215 RAOH el límite permisible de SO₂ es de 1 000 mg/Nm³ de gas seco a condiciones normales. Tomando estas consideraciones se decidió tratar los gases provenientes del lavador Venturi y ponerlos en contacto con una solución de sosa caustica para la eliminación del SO₂ presente (Rodríguez, Echegaray, Castro, Palacios, Hektor y Udaquiola, 2008).

La reacción que se llevará a cabo en dicha torre es la siguiente:



Los datos de diseño se presentan en la Tabla 3.33:

Tabla 3.33. Datos para diseño de la torre de absorción

Propiedad	Valor	Unidades
Consumo de agua	0,4 – 1,3	(L agua/m ³ de gas)
Velocidad de gas	1,2 - 2,4	(m/s)
Diámetro/Altura	1:2,7	

(Perry, 1982, pp. 1057-1058)

Según Pettersson, Nilsson, Birgersson y Simonson (1998), la remoción de SO₂ es cercana al 90 % considerando alimentación de gases con contenido de SO₂ entre 100 a 500 ppm, que fueron tratados con soluciones de NaOH de entre 2,5-20 kmol/m³ (pp. 64-66). Basados en la reacción estequiométrica antes mencionada, se calculó la cantidad de sosa cáustica que requiere el lavador de gases. Además se consideró una velocidad de gases de 1,2 m/s.

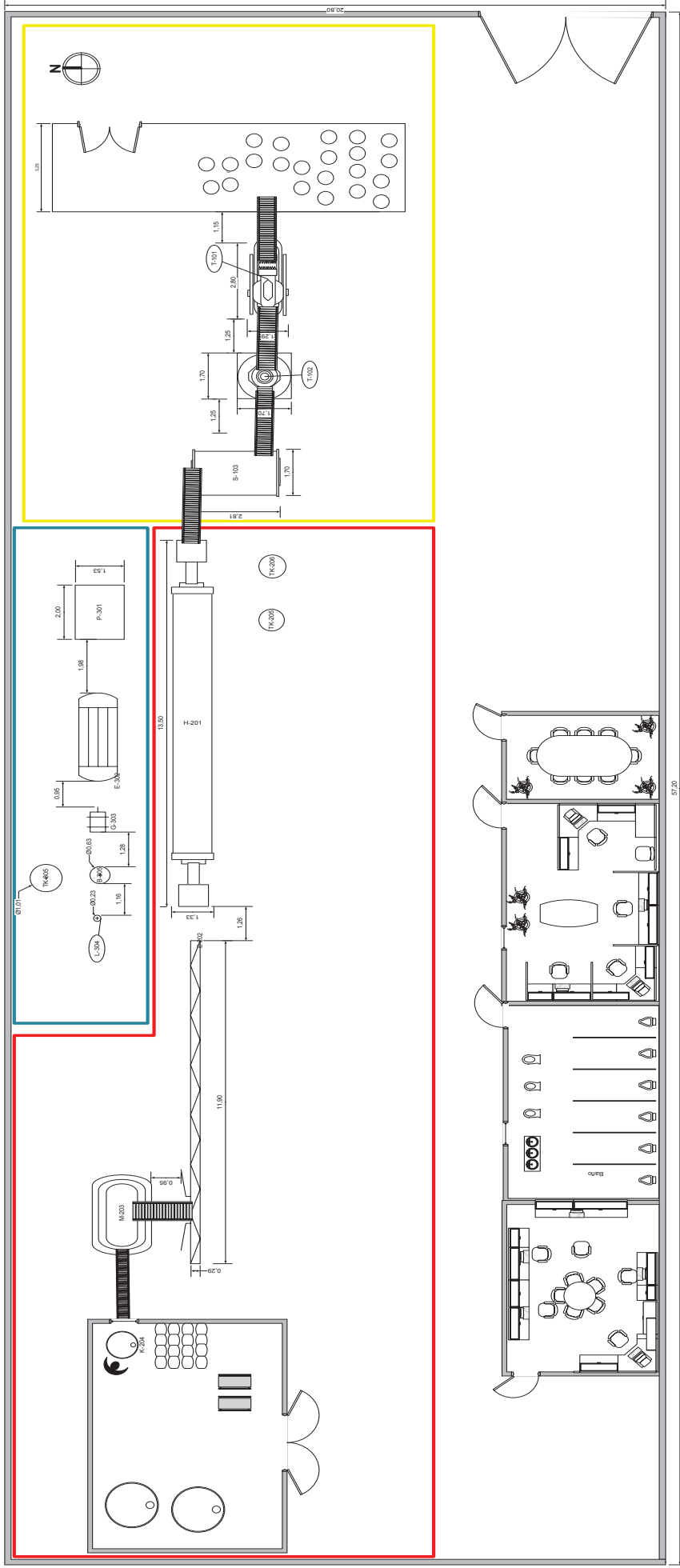
La Tabla 3.34 muestra el dimensionamiento de la torre de absorción según los datos antes mencionados.

Tabla 3.34. Parámetros de diseño de la torre de absorción

Parámetro	Valor	Unidades
Flujo volumétrico de gases secos	24 070,8	Nm ³ /día
Concentración inicial de SO ₂	4 010,	mg/Nm ³
Concentración inicial de SO ₂	16,7	mg/Nm ³
Diámetro de la torre	0,73	m
Altura de la torre	1,71	m
Consumo de agua	3,83	(m ³ /h)
Cantidad de sosa caústica a inyectar	108,3	(kg/día)

3.4.2.11 Diagrama de vista en planta del proceso de producción de carbón activado en polvo a partir de NFU's

A continuación en la Figura 3.35 se muestra la distribución en planta de los principales equipos requeridos para la producción de carbón activado en polvo a partir de llantas de desecho.



ÁREA 100		ÁREA 200		ÁREA 300	
T-101	Shredder de neumáticos	H-201	Horno rotatorio	P-301	Cámara de postcombustión
T-102	Rallador de chip de neumáticos	E-202	Tornillo sin fin de enfriamiento	E-302	Caldero pirotubular
S-103	Separador magnético	M-203	Molino de martillos	G-303	Generador de energía
		K-204	Enscacadora	L-304	Lavador húmedo de gases (Venturi scrubber)
		TK-205	Tanque de agua	B-305	Torre de absorción de SO ₂
		TK-206	Tanque de GLP	TK-305	Tanque de agua

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
Figura 3.35. Diagrama de vista en planta del proceso de producción de carbón activado en polvo de NFU's
 Isaac Meza Trujillo 1:1400 Unidades: mm
 Fecha: 2/04/2014 Página: 1 de 1

3.5 EVALUACIÓN ECONÓMICA PRELIMINAR DE LA IMPLEMENTACIÓN INDUSTRIAL DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO DE NFU's

Para desarrollo del estudio de pre-factibilidad se han tomado en cuenta varios aspectos respecto a los ingresos y egresos de la operación de la planta:

En cuanto a los ingresos:

- El único ingreso que tendrá la planta es la venta del carbón activado en polvo producido a partir de NFU's correspondiente a 120 t/año.
- Se consideró un precio de venta del carbón activado de \$3,50 el kg de acuerdo a precios comerciales del producto.

En cuanto a los egresos:

Para el cálculo de los costos de ventas se han tomado en cuenta los costos de combustible, electricidad, materias primas, sueldos, insumos y embalaje.

- El costo de electricidad se determinó a partir del balance energético de requerimiento de la planta el cual se indica a continuación.

Tabla 3.35. Balance energético de los equipos

Equipo	Potencia (kw)	Tiempo de operación (h/día)	Energía (kwh)
Shredder de neumáticos	15	8	120,0
Grater de neumáticos	75	8	600,0
Separador magnético	9	8	72,0
Venterol horno	0,55	24	13,2
Venterol Cámara post-combustión	0,55	24	13,2
Caldero	0,05	24	1,2
Molino	75	24	1 800,0
Tornillo	4,47	24	107,3
Selladora de sacos de yute	0,15	12	1,8
Total	179,8		2 728,674

Del total de energía eléctrica requerida se restó la energía generada por el exceso de vapor producido en la caldera de esta forma, como se indicó en la sección 3.4.2.

- Para el costo de la materia prima solo se consideró el costo de transporte tomando en cuenta la distancia entre Pifo y Quito que se estimó en 30 km. Es decir que se estima trabajar con los neumáticos generados tan solo en el DM de Quito. De acuerdo con los datos reportados por la EPA (2010), se estima que el costo de transportar un camión de capacidad de 400 neumáticos es de \$1,4/km. De tal forma tomando en cuenta la demanda anual de neumáticos se calculó el costo de la materia prima (p. 74).
- En segundo lugar, se ha considerado los gastos administrativos correspondientes a los sueldos del personal administrativo de la planta.
- Se ha determinado el costo de las depreciaciones y amortizaciones de la inversión, los gastos financieros generados por el pago de la deuda de inversión y el pago de impuestos de participación a trabajadores (15%) y el impuesto a la renta (22%).

Para la determinación de la inversión, se ha pedido cotizaciones de los equipos que se utilizará en el proceso, se ha investigado el costo del metro cuadrado en Pifo y de la obra civil requerida para el levantamiento de la planta. Además, se ha considerado en costo de la organización legal de la institución de la compañía y los permisos ambientales para este tipo de industrias. A continuación, en la Tabla 3.36 se podrá observar en detalle el valor de la inversión inicial, los ingresos y los gastos y costos de ventas.

Tabla 3.36. Ingresos y egresos para la producción de 10 t/mes de carbón activado

1.-	Ingresos	
	Carbón activado a producir (kg CA/año)	120 000
	Precio de Venta CA (\$/kg)	3,50
	Total ingresos (\$/año)	420 000,00

Tabla 3.36. Ingresos y egresos para la producción de 10 t/mes de carbón activado (continuación...)

2.-	Egresos					
2.1.	Inversión fija				Costo (\$)	
	Construcción y permisos					
	Organización legal				2 228,96	
	Permisos Ambientales				5 000	
	Terreno: \$75/m2				75 000,00	
	Obra civil				100 000,00	
	Subtotal construcción y permisos				182 228,96	
	Equipos					
	Horno				200 000,00	
	Caldero				78 950,00	
	Cámara de postcombustión- Venturi - torre absorción				125 000,00	
	Banda Magnética				3 500,00	
	Molino				30 360,00	
	Trituradora de neumáticos				10 000,00	
	Trituradora secundaria				15 000,00	
	Selladora de sacos				180,00	
	Generador de electricidad				25 000,00	
	Subtotal equipos				487 990,00	
	Total				670 218,96	
2.2.	Combustible					
	kg GLP/día	Día	\$/15 kg	\$/año		
	406,7	365	12,13	120 049,03		
2.3	Energía Eléctrica					
	kW	Horas de operación	\$/kW	kWh/día	\$/año	
	151,1	24	0,08	3 626,08	105 881,6	
2.4	Materia Prima (Transporte de llantas)					
	Total de llantas/año	Numero de llantas/camión	\$/km	Número de fletes	Distancia flete (km)	\$/año
	122 000	400	1,4	305	30	12 810,00
2.5	Sueldos y salarios					
	Personal	Número de empleados	\$/empleados al mes	\$/año		
	Jefe de producción	1	2 000,00	24 000,00		
	Total ingenieros				24 000,00	
	Obreros operación	6	318,00	22896,00		
	Total Obreros				22896,00	

Tabla 3.36. Ingresos y egresos para la producción de 10 t/mes de carbón activado (continuación...)

	Administrativos	1	500,00	6 000,00
	Total administrativos			6 000,00
	Total sueldos			52 896,00
2.6	Insumos			
		m3/día	m3/año	\$/m³
	Agua	43,0	15 695	0,7
				\$/año
	Teléfono			1 200,00
	Total Insumos			12 186,50
2.7	Embalaje			
	Saco/año		\$/saco	\$/año
	4 800		0,25	1 200,00
	Total Egresos			305 023,18

Tabla 3.37. Financiamiento de la deuda

Dividendo del Préstamo					
Dividendo	\$ 117 794	Tasa	11,83%	Numero periodos	10 años
Tabla de Amortización Dividendo Fijo					
Período (año)	Saldo (\$)	Interés (\$)	Capital (\$)	Dividendo (\$)	
2014	670 219			670 219	
2015	631 712	79 287	38 507	117 794	
2016	588 650	74 732	43 062	117 794	
2017	540 493	69 637	48 157	117 794	
2018	486 639	63 940	53 854	117 794	
2019	426 415	57 569	60 224	117 794	
2020	359 066	50 445	67 349	117 794	
2021	283 750	42 478	75 316	117 794	
2022	199 523	33 568	84 226	117 794	
2023	105 333	23 604	94 190	117 794	
2024	0	12 461	105 333	117 794	
Total		507 720	670 219		

Se plantea que la inversión de la planta va a ser financiada mediante un crédito bancario a 10 años con una tasa de interés del 11,83%. En la Tabla 3.37 se puede

observar la amortización de la deuda. Además, se ha hecho el cálculo del capital de trabajo que representa la cantidad de dinero que debe tener la empresa durante un periodo de tiempo operativo para que la misma tenga liquidez en su operación. Para esto, se ha determinado que el factor caja para este negocio será de 45 días, tomando como supuesto un tiempo de pago de clientes de 30 días, inventarios de producto terminado de 15 días y pago a proveedores de contado.

Para el cálculo del valor residual, se ha usado el método contable, que considera que los activos se venden al valor en libros, sin generar utilidad ni pérdida debido al remate de los mismos. Tomando en cuenta lo anteriormente planteado, se elaboró un modelo de pre-factibilidad, mismo que se evaluó mediante el cálculo del TIR y el VAN como se muestra en la Tabla 3.38. El modelo completo se encuentra en el ANEXO IX.

Tabla 3.38. Indicadores económicos obtenidos para la producción de carbón activado en polvo a partir de NFU's

Indicador económico	Valor
TIR (%)	16,81
VAN (USD)	336 550,35
Tiempo de retorno de la inversión (años)	8

Como se puede observar, el proyecto es rentable bajo las condiciones de operación propuestas, premisa que se demuestra al observar un VAN positivo y un TIR mayor a la tasa de descuento. Además, se ha calculado el tiempo de retorno de la inversión correspondiente al octavo año de operación.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- El caucho de NFU's es un material que al pirolizarse se fragiliza y pierde sus propiedades elásticas, produciendo un carbón de baja dureza. Además se considera un buen material para la elaboración de carbón activado debido a su alto contenido de carbono de 92,17 %.
- Se determinó que el caucho de NFU's posee en promedio un 31,6 % de carbón fijo, un 66,4 % de material volátil, un 1,9 % de ceniza y un 0,9 % de humedad. Esto demostró que es un material con baja permeabilidad y que posee un gran contenido de material volátil.
- Los resultados de los ensayos en TGA y DTG para tres distintas velocidades de calentamiento, exhibieron tres etapas de degradación para la pirólisis de caucho. Esto demostró la primera etapa se presenta entre 146 y 329 °C con un pico máximo a 258 °C, la segunda etapa ocurre entre 318 y 439 °C con un pico máximo a 393 °C y la tercera etapa se encuentra entre 428 y 549 °C con un pico máximo a 458 °C. Mientras que bajo condiciones isotérmicas solo se presenta una etapa de degradación.
- Se demostró que trabajar con tamaños de partícula superiores produciría mayores tiempos de residencia. Mientras que el incremento en la tasa de calentamiento acelera el proceso de degradación del caucho provocando una marcada disminución en los tiempos de residencia.
- Los estudios de termobalanza determinaron que el caucho de llantas está conformado por 3 componentes mayoritarios que corresponden a los plastificantes y aditivos, al caucho natural y al caucho sintético. Además se determinó que el caucho sintético es compuesto menos volátil degradándose en la zona de altas temperatura, reportando una energía de activación de

135,44 KJ mol⁻¹; seguido del caucho natural que se volatiliza en la zona media de temperaturas con una energía de activación de 123,88 KJ mol⁻¹. Finalmente los plastificantes y aditivos que son los más volátiles mostrando la menor energía de activación de KJ mol⁻¹.

- A partir del modelo de deconvolución de los componentes de la llanta propuesto por Kim et al (1995), se determinó que el caucho sintético es el que se presenta en mayor proporción con un porcentaje del 60,8 %, seguido por el caucho natural con un valor del 32,8 % y por último los plastificantes y aditivos que conforman un 6,1 % (pp. 507-514).
- Se determinó que procesos de pirólisis evaluados a temperaturas inferiores a los 450 °C requieren tiempos de residencia superiores a las 2 h para obtener un residuo carbonoso libre de material volátil.
- El rendimiento del producto de la pirólisis del caucho de NFU's es bajo, se obtuvo en promedio un 33,3 % de carbón pirolizado respecto de la masa de caucho de llanta inicial, mientras que el 67% equivale material volátil compuesto por gases condensable y no condensable.
- En función de los resultados obtenidos en los ensayos a escala de laboratorio y piloto se estableció que a una temperatura de pirólisis de 550 °C y un tiempo de residencia de 45 min se obtiene el producto de las mejores características con un contenido de carbón fijo superior al 90 % y un contenido de cenizas inferior al 8%.
- Se observó que la relación entre el burn-off y el tiempo de residencia tiene una tendencia lineal. De igual manera se observó el mismo comportamiento entre el burn-off y el área superficial, lo que confirma que el proceso de activación física con CO₂ posee un control químico.
- A partir de los resultados obtenidos a escala de laboratorio, se observó que la adsorción máxima alcanzada fue de 1036 mg I₂/g CA a 900 °C para un

tiempo de residencia de 3,25 h. Por otra parte el carbón activado obtenido del ensayo piloto mostró una marcada disminución en sus capacidades de adsorción exhibiendo un valor de 540 mg I₂/ g CA después de 9 h de tratamiento.

- El carbón activado obtenido en este estudio es un carbón en polvo de muy baja dureza, que puede ser usado para el tratamiento de efluentes con carga de color. Cabe recalcar que este producto no puede ser empleado en las industrias alimenticia o farmacéutica, ni para el tratamiento de agua para el consumo humano debido al origen de su materia prima.
- La implementación industrial de proceso de producción de carbón activado en polvo a partir de neumáticos de desecho requiere de las siguientes etapas: trituración y clasificación de la materia prima, pirólisis y activación física con vapor de H₂O y CO₂, enfriamiento, molienda y ensacado referente al producto. Sin embargo se requiere tratar también los gases producto de la pirólisis y activación, para lo cual se propuso un sistema que consta de una cámara de postcombustión, un lavador húmedo de gases y una torre de absorción con el objeto de cumplir con las normativas ambientales.
- El análisis de pre-factibilidad realizado mostro que implementar una planta de obtención de carbón activado a partir de NFU's requiere una inversión inicial de 670 219 USD. Con los parámetros establecidos se obtuvo un TIR del 16,81 % y un VAN de 336 550,35USD, calculados a un horizonte de 10 años, lo que significa que el proceso es rentable. Además, se ha calculado el tiempo de retorno de la inversión correspondiente al octavo año de operación.

4.2 RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis elemental por combustión del caucho de NFU's así como de sus productos obtenidos a partir de la pirólisis y activación, para determinar la composición real del material referente al C, N, H, S y O presente.
- Caracterizar las corrientes gaseosas de componentes condensables y no condensables mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y cromatografía de gases, para tener una aproximación real de los productos generados en los proceso de pirolisis y activación.
- Realizar los procesos de pirólisis y activación física con vapor de H₂O y CO₂ en una sola etapa para evaluar el tiempo de residencia y las características del carbón activado producido.
- Realizar estudios de activación química con KOH para la producción de carbón activado de NFU's, debido a la menor temperatura que se requiere para producirlo, ya que esto disminuiría los costos energéticos y gastos en combustible.
- Analizar la posibilidad de aprovechar los gases pirolíticos generados como alternativo combustible que reemplace el GLP y permita que el proceso sea autosustentable.
- Para el establecimiento de la planta piloto de producción de carbón activado de NFU's, se debe hacer estudios de diseño de los equipos a detalle, donde se muestre información como planos de construcción de los instrumentos, puntos críticos de control, planos P&ID, entre otros.
- Se debería hacer un análisis de factibilidad para determinar segmentos específicos de mercado y comprobar con mayor exactitud la demanda que tendrá el carbón activado de NFU's.

- Asimismo, se debería realizar un inventario ambiental de los NFU's existentes así como el cálculo del índice de generación de neumáticos de desecho en el DM Quito y en todo el Ecuador. Con el objetivo de poder monitorear y proponer una solución a esta problemática ambiental. Otorgándole a este estudio datos reales de la materia prima existente, y que estará disponible para el procesamiento en la planta de producción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Amari, T., Themelis, N. J., y Wernick I. K. (1999). Resource recovery from used rubber tires. *Resource policy*, 25(3), 179-188. doi: 10.1016/S0301-4207(99)00025-2
2. Aranda, A. Murillo, R. García. , Callén, M. y Mastral, A. (2007). Steam activation of tyrepyrolytic carbon black: Kinetic study in a thermobalance. *Chemical Engineering Journal*, 126(6), 79-85. doi:10.1016/j.cej.2006.08.031
3. Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., Nakagawa, K., Mukai, S. R., y Tamon, H. (2003). Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon*, 41(1), 157-164. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00267-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00267-1)
4. Atech Group. (2001). *A National Approach to Waste Tyres*. Recuperado de: http://www.otraco.com.au/Libraries/Technical_Papers/Tyre_Disposal_in_Australia.sflb.ashx. (Abril, 2013)
5. Aylón, E., Callen, M. S., López, J. M., Mastral, A. M., Murillo, R., Navarro, M. V., y Stelmach, S. (2005). Assessment of tire devolatilization kinetics. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1), 259-264. doi:10.1016/j.jaap.2004.09.006
6. Aylón, E., Murillo, R., Fernández-Colino, A., Aranda, A., García, T., Callén, M. S., y Mastral, A. M. (2007). Emissions from the combustion of gas-phase products at tyre pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79(1), 210-214. doi:10.1016/j.jaap.2006.10.009
7. Banco Nacional de Fomento. (2014), Tasas y Tarifas, Tasas del Banco Central, Recuperado de: https://www.bnf.fin.ec/index.php?option=com_content&view=article&id=53&Itemid=90&lang=es (Abril de 2014)

8. Bascones, P. y Martín, M. (2003). Gestión de residuos-Gestión de neumáticos fuera de uso. *Ingeniería Química*, 397(3), 161-166. Recuperado de: <http://www.ingenieriaquimica.es/files/pdf/iq/397/10ARTICULOEN.pdf> (Junio 2013)
9. 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*, 74(1), 245-253. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.007>
10. Brazier, D. W., y Nickel, G. H. (1975). Thermoanalytical methods in vulcanizate analysis II. Derivative thermogravimetric analysis. *Rubber Chemistry and Technology*, 48(4), 661-677. doi: <http://dx.doi.org/10.5254/1.3539668>
11. Brady, T. A., Rostam-Abadi, M., y Rood, M. J. (1996). Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control. *Gas separation & purification*, 10(2), 97-102. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214\(96\)00007-2](http://dx.doi.org/10.1016/0950-4214(96)00007-2)
12. Bouvier, J. M., Charbel, F., y Gelus, M. (1987). Gas-solid pyrolysis of tire wastes—kinetics and material balances of batch pyrolysis of used tires. *Resources and conservation*, 15(3), 205-214. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0166-3097\(87\)90003-4](http://dx.doi.org/10.1016/0166-3097(87)90003-4)
13. Cano Serrano, E., Cerezo García, L., y Urbina Fraile, M. (2007). Valoración material y energética de neumáticos fuera de uso., 2-72. Recuperado de: http://e-archivo.uc3m.es/bitstream/10016/2196/7/NFUs_Actualizacion.pdf, (Julio, 2013)
14. Cámara de Comercio de Bogotá. (2006). *Guía para el manejo de llantas usadas*. [Versión Adobe Digital editions]. Recuperado de: http://www.ambientebogota.gov.co/c/document_library/get_file?uuid=ab80a611-f997-4864-bd6e-7aa0d8680067&groupId=10157, (Abril, 2013)

15. Carrasco, F., Paradossi, G., Cavalieri, F., y Cataldo, F. (2003). Destino actual y futuro de los neumáticos usados y su reciclado. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID*, 35(403), 175-181. Recuperado de: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=-648753>. (Enero, 2013)
16. Castro, G. (2008). *Materiales y compuestos para la industria del neumático*, 1-57. Recuperado de: <http://materias.fi.uba.ar/6715/Material-archivos/Material%20complementario%2067.17/Materiales%20y%20Compuestos%20para%20la%20Industria%20del%20Neumatico.pdf>. (Junio, 2013)
17. Castells, X. (2005). *Tratamiento y valorización energética de residuos*. España: Diaz de Santos.
18. Chang, Y. M. (1996). On pyrolysis of waste tire: degradation rate and product yields. *Resources, Conservation and Recycling*, 17(2), 125-139. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0921-3449\(96\)01059-2](http://dx.doi.org/10.1016/0921-3449(96)01059-2)
19. Colina, F., Caballero, I. y Costa, J. (2002). Diseño básico de hornos rotatorios para el tratamiento de minerales. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID*, 34(392), 107-111
20. Conesa, J. A., Marcilla, A., Caballero, J. A., y Font, R. (2001). Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 617-633. doi:10.1021/ef990155w
21. Conesa, J. A., Martin-Gullon, I., Font, R., y Jauhiainen, J. (2004). Complete study of the pyrolysis and gasification of scrap tires in a pilot plant reactor. *Environmental science & technology*, 38(11), 3189-3194. doi: 10.1021/es034608u

22. Cunliffe, A. M., y Williams, P. T. (1998). Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44(2), 131-152. doi [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00085-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00085-5)
23. Cunliffe, A. M., y Williams, P. T. (1999). Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tires. *Energy & Fuels*, 13(1), 166-175. doi: 10.1021/ef9801524
24. de la Torre, E. y Guevara, A. (2007). Estudio del proceso para la producción de carbón activado a partir de cuercos de palma africana. *Revista politécnica*. 27(2), 27-37
25. de Marco Rodriguez, I., Laresgoiti, M. F., Cabrero, M. A., Torres, A., Chomon, M. J., y Caballero, B. (2001). Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel processing technology*, 72(1), 9-22. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00174-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00174-6)
26. Environmental Protection Agency (EPA). 2010, *Scrap Tires: Handbook on Recycling Applications and Management for the U.S. and Mexico*; Chapter 6, 71-80. Recuperado de: <http://www.epa.gov/epawaste/conservation/materials/tires/publications.htm> (Diciembre, 2013)
27. European tyre and rubber manufacturers associations (ETRMA) (2010). *End of life tires-A valuable resource with growing potential-Edition 2010*, 1-19. Recuperado de: <http://www.etrma.org/statistics-2> (Junio, 2013)
28. European tyre and rubber manufacturers associations (ETRMA) (2011). *Statistics edition 2011. European tyre and rubber industry*, (3), 1-32. Recuperado de: <http://www.etrma.org/statistics-2> (Junio, 2013)
29. European tyre and rubber manufacturers associations (ETRMA) (2012). *Statistics edition 2011. European tyre and rubber industry*, (4), 1-32. Recuperado de: <http://www.etrma.org/statistics-2> (Junio, 2013)

30. Fleming, R. A. (Ed.). (1979). *Tire Reinforcement and Tire Performance* (Vol. 694). ASTM International. Recuperado de: [http://books.google.com.ec/books?id=jtXVOnHjHskC&printsec=frontcover&dq=9.%09Fleming,+R.+A.+ \(1979\).+Tire+reinforcement+and+tire+performance:&hl=en&sa=X&ei=ILsCUuJBfin4AOT0IHIBQ&ved=0CCsQ6AEwAA#v=onepage&q=9.%09Fleming%2C%20R.%20A.%20\(1979\).%20Tire%20reinforcement%20and%20tire%20performance%3A&f=false](http://books.google.com.ec/books?id=jtXVOnHjHskC&printsec=frontcover&dq=9.%09Fleming,+R.+A.+ (1979).+Tire+reinforcement+and+tire+performance:&hl=en&sa=X&ei=ILsCUuJBfin4AOT0IHIBQ&ved=0CCsQ6AEwAA#v=onepage&q=9.%09Fleming%2C%20R.%20A.%20(1979).%20Tire%20reinforcement%20and%20tire%20performance%3A&f=false). (Junio, 2013)
31. Flores, M. (2010). *Desarrollo y caracterización de telas de carbón activado mediante activación química*. (Disertación previa a la obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas, especialidad Química Analítica), Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador
32. Florida department of transportation (FDOT). (2011), Florida Method of Test TESTING OF GROUND TIRE RUBBER, Recuperado de: <http://www.dot.state.fl.us/statematerialsoffice/administration/resources/library/publications/fstm/methods/fm5-559.pdf> (Febrero, 2012)
33. Gómez, A., Klose, W. y Rincón, S., (2008) *Pirolisis de Biomasa, Cuesco de palma de aceite*, Kessel University Press, ISBN 978-3-89958-457-8. Recuperado de: <http://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-457-8.volltext.frei.pdf>.(Junio, 2013)
34. González, J. F., Encinar, J. M., Canito, J. L., y Rodríguez, 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. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00201-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00201-1)
35. Guelorget, Y., Julien, V. y Weaver, P.M. (1993). *A life cycle analysis of automobile tires in France*. INSEAD, 1-23. Recuperado de: https://flora.insead.edu/fichiersti_wp/Inseadwp1993/93-67.pdf. (Agosto, 2013)

36. Gupta, P. (2008). *Water vapor adsorption onto nanostructured carbide derived carbon (CDC)*. (Tesis presentada como requisito parcial para la obtención del doctorado en filosofía en materiales de ingeniería). Universidad de Illinois, Chicago, Estados Unidos. Recuperado de: http://books.google.com.my/books?id=zCA7yGE58SEC&dq=activated+carbon+surface+functional+groups&source=gbs_navlinks_s (Diciembre, 2013)
37. Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., y Lu, M. G. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 95-105. [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00194-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00194-2)
38. Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanculescu, M., y Liu, D. (2001). Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 813-824. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00207-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00207-2)
39. Instituto Ecuatoriano de Normalización. (1995a). Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1 991:94. Recuperado de <http://www.inen.gob.ec/images/pdf/nte1/1991.pdf> (Junio, 2012).
40. Instituto Ecuatoriano de Normalización. (1995c). Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1 988:94. Recuperado de <http://www.inen.gob.ec/images/pdf/nte/1988.pdf> (Junio, 2012).
41. Islam, M., Haniu, H., y Alam Beg, M. (2008). Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: product yields, compositions and related properties. *Fuel*, 87(13), 3112-3122. doi:10.1016/j.fuel.2008.04.036
42. Juma, M., Koreňová, Z., Markoš, J., Annus, J., y Jelemenský, L'. (2006). Pyrolysis and combustion of scrap tire. *Petroleum & Coal*, 48(1), 15-26. Recuperado de: <http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/>

www.vurup.sk/pc/vol48_2006/issue1/pdf/PC_1_2006_Juma.pdf. (Agosto, 2013)

43. Kim, S., Park, J. K., y Chun, H. D. (1995). Pyrolysis kinetics of scrap tire rubbers. I: Using DTG and TGA. *Journal of environmental engineering*, 121(7), 507-514. doi: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1995\)121:7\(507\)](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:7(507))
44. Koreňová, Z., Haydary, J., Annus, J., Markoš, J., y Jelemenský, L. U. (2008). Pore structure of pyrolyzed scrap tires. *Chemical Papers*, 62(1), 86-91. doi: 10.2478/s11696-007-0083-7
45. Kunii, D. y Chisaki, T., (2008). *Rotary Reactor Engineering*. (1era. ed.). Tokio, Japón: Elsevier
46. Kunii, D. y Levenspiel, O. (1991) *Fluidization Engineering* (2da. ed.). USA, Butterworth-Heinemann.
47. Laresgoiti, M. F., de Marco, I., Torres, A., Caballero, B., Cabrero, M. A., y Chomón, M. J. (2000). Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55(1), 43-54. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00073-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00073-X)
48. Laresgoiti, M. F., Caballero, B. M., de Marco, I., Torres, A., Cabrero, M. A., y Chomón, M. J. (2004). Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 917-934. doi:10.1016/j.jaap.2003.12.003
49. Lehmann, C. M., Rostam-Abadi, M., Rood, M. J., y Sun, J. (1998). Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve air-quality related problems. *Energy & fuels*, 12(6), 1095-1099. doi: 10.1021/ef9801120

50. Leung, D. Y. C., y Wang, C. L. (1998). Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 45(2), 153-169. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00065-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00065-5)
51. Letcher, T. y Vallerio, D. (2011). *Waste a Handbook for Management: Tyre recycling*. (1era. ed.). USA: Elsevier. Recuperado de: [http://books.google.com.ec/books?id=2g1bTqodf7QC&printsec=frontcover&dq=8.%09Letcher,+T.y+Vallerio,+D.+\(2011\).+Waste+a+Handbook+for+management.&hl=es419&sa=X&ei=q7ICUojiH5WI4APAr4HIDw&ved=0CCwQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.ec/books?id=2g1bTqodf7QC&printsec=frontcover&dq=8.%09Letcher,+T.y+Vallerio,+D.+(2011).+Waste+a+Handbook+for+management.&hl=es419&sa=X&ei=q7ICUojiH5WI4APAr4HIDw&ved=0CCwQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false). (Junio, 2013)
52. Leung, D. Y. C., y Wang, C. L. (1999). Kinetic modeling of scrap tire pyrolysis. *Energy & fuels*, 13(2), 421-427. doi: 10.1021/ef980124l
53. Levenspiel, W., (1986). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. (6ta. ed.). Barcelona, España: Reverté S. A.
54. López, F. A., Centeno, T. Á., y Alguacil, F. J. (2012). Aprovechamiento energético de residuos: el caso de los neumáticos fuera de uso. *Año internacional de la energía sostenible para todos*. Recuperado <http://www.energia2012.es/sites/default/files/Aprovechamiento%20energ%C3%A9tico%20de%20residuos,el%20caso%20de%20los%20neum%C3%A1ticos%20fuera%20de%20uso.pdf>. (Mayo, 2013)
55. López, G., Aguado, R., Olazar, M., Arabiourrutia, M., y Bilbao, J. (2009a). Kinetics of scrap tyre pyrolysis under vacuum conditions. *Waste management*, 29(10), 2649-2655. doi:10.1016/j.wasman.2009.06.005
56. López Gómez, F. A., López Delgado, A., Alguacil, F. J., y Manso, J. (2009b). Situación actual del tratamiento de neumáticos fuera de uso y posibilidades de obtención de negro de humo de alta pureza. *CENIM*; 1-25. Recuperado de: <http://digital.csic.es/handle/10261/17979> (Mayo, 2013)

57. Luna, D., González, A., Gordon, M. y Martín, N. (2007). Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. *ContactoS* 64, 39-48. Recuperado de: http://www.izt.uam.mx/newpage/contactos/anterior/n64ne/carbon_v2.pdf (Mayo, 2013)
58. Marsh, H. y Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. (1a. ed.). Oxford, Reino Unido: Elsevier
59. Martínez, M., Mallo, M., Lucas, R., Álvarez, J., Salvarrey, A. y Gristo, P., (2005). *Guía para la gestión integral de residuos peligrosos*. [Versión Adobe Digital editions]. Recuperado de: http://www.ccbasilea-crestocolmo.org.uy/wpcontent/uploads/2010/11/gestion_r01_fundamentos.pdf (Abril, 2013)
60. Merchant, A. A., y Petrich, M. A. (1993). Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon. *AIChE Journal*, 39(8), 1370-1376. doi: 10.1002/aic.690390814
61. Miranda, Rosa C, Segovia, Ciro C, y Sosa, César A. (2006). Pirólisis de Llantas Usadas: Estudio Cinético e Influencia de Variables de Operación. *Información tecnológica*, 17(2), 7-14. doi: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642006000200003>
62. Mui, E. L., Ko, D. C., y McKay, G. (2004). Production of active carbons from waste tyres—a review. *Carbon*, 42(14), 2789-2805. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.023
63. Ogasawara, S., Kuroda, M., y Wakao, N. (1987). Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires. *Industrial & engineering chemistry research*, 26(12), 2552-2556. doi: 10.1021/ie00072a030

64. Olazar, M., Aguado, R., Arabiourrutia, M., Lopez, G., Barona, A., y Bilbao, J. (2008). Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products. *Energy & Fuels*, 22(5), 2909-2916. doi: 10.1021/ef8002153
65. Perry, J. (1981). *Manual del ingeniero químico Tomo II*. México: McGraw- Hill Book Company.
66. Pettersson, M., Nilsson, B., Birgersson, J., y Simonson, E. (1998). Analysis and validation of a simplified model of a wet flue gas cleaning system. *Journal of Process Control*, 8(1), 69-76. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0959-1524\(97\)00028-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0959-1524(97)00028-0)
67. Quek, A., y Balasubramanian, R. (2009). An algorithm for the kinetics of tire pyrolysis under different heating rates. *Journal of Hazardous Materials* 166(1), 126–132. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.034
68. Quek, A., y Balasubramanian, R. (2012). Mathematical modeling of rubber tire pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95(1), 1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.012>
69. Rodríguez, R., Echegaray, M., Castro, M., Palacios, C., Hektor, K., y Udaquiola, S. (2008). Modelo y diseño de tren de lavado de gases provenientes de la incineración de residuos. *Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY*, 12(3), 5-14. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46712301> (Marzo, 2014)
70. Rombaldo, C. F. S., Lisboa, A. C. L., Méndez, M. O. A., y Coutinho, A. D. R. (2008). Effect of operating conditions on scrap tire pyrolysis. *Materials Research*, 11(3), 359-363. doi: 10.1590/S1516-14392008000300021
71. Sainz-Diaz, C. I., y Griffiths, A. J. (2000). Activated carbon from solid wastes using a pilot-scale batch flaming pyrolyser. *Fuel*, 79(15), 1863-1871. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00052-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00052-1)

72. San Miguel, G., Fowler, G. D., y Sollars, C. J. (1998). Pyrolysis of tire rubber: porosity and adsorption characteristics of the pyrolytic chars. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(6), 2430-2435. doi: 10.1021/ie970728x
73. San Miguel, G., Fowler, G. D., Dall'Orso, M., y Sollars, C. J. (2002). Porosity and surface characteristics of activated carbons produced from waste tyre rubber. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(1), 1-8. doi: 10.1002/jctb.518
74. San Miguel, G., Fowler, G. D., y Sollars, C. J. (2003). A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon*, 41(5), 1009-1016. doi:10.1081/SS-120001453
75. Smith, W. y Hashemi, J. (2006). *Fundamento de la ciencia e ingeniería de materiales: Materiales poliméricos*. (4ta. ed.). México DF, México: McGraw Hill
76. Suárez, B., Ling-Ling, M. C., y Pérez, S. (2004). Proceso de 12.000 t/año de NFU's en Gran Canaria. *INGENIERIA QUIMICA-MADRID*, (409), 162-175. Recuperado de: <http://www.inese.es/html/files/pdf/amb/iq/409/11-ARTICULOEN.pdf>, (Junio, 2013)
77. Sullivan, J., Charles, M. y Oliver, R. (1927). Passage of solid particles through rotary cylindrical kilns. *Bureau of Mines*. (pp. 1-42). Washington, Estados Unidos: Department of Commerce. Recuperado de: <http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc66410/m1/1/?q=1.77>, (Junio, 2013)
78. Tchobanoglous, G., y Kreith, F. (2002). *Handbook of solid waste management*. New York, EE.UU: McGraw-Hill. doi: 10.1036/0071356231

79. Teng, H., Serio, M. A., Wojtowicz, M. A., Bassilakis, R., y Solomon, P. R. (1995). Reprocessing of used tires into activated carbon and other products. *Industrial & engineering chemistry research*, 34(9), 3102-3111. doi: 10.1021/ie00048a023
80. Unapumnuk, K., Keener, T. C., Lu, M., y Khang, S. J. (2006). Pyrolysis behavior of tire-derived fuels at different temperatures and heating rates. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(5), 618-627. doi:10.1080/10473289.2006.10464481
81. United Nation Environmental Programme (UNEP). (2007). Open-ended Working Group of the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal. *Basel Convention*. Ginebra, Suiza
82. Wark, K., y Warner, C. (2002). *Contaminación del aire*. México: Limusa S.A.
83. The Waste & Resources Action Programme (WRAP). (2006). *The composition of a tyre: Typical components*, 1-5. Recuperado de: <http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/2%20%20Composition%20of%20a%20Tyre%20-%20May%202006.pdf>, (Junio, 2013)
84. Wey, M. Y., Liou, B. H., Wu, S. Y., y Zhang, C. H. (1995). The autothermal pyrolysis of waste tires. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45(11), 855-863. doi: 10.1080/10473289.1995.10467415
85. Williams, P.T., Besler, S., y Taylor, D.T. (1990). The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition. *Fuel*, 69(12), 1474-1482. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90193-T](http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(90)90193-T)
86. Williams, P. (2005). *Waste treatment and disposal*. (2da. ed.). West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.

87. Yang, J., Kaliaguine, S., y Roy, C. (1993). Improved quantitative determination of elastomers in tire rubber by kinetic simulation of DTG curves. *Rubber chemistry and technology*, 66(2), 213-229. doi: <http://dx.doi.org/10.5254/1.3538307>
88. Yang, J., Tanguy, P. A., y Roy, C. (1995). Heat transfer, mass transfer and kinetics study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle. *Chemical Engineering Science*, 50(12), 1909-1922. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00062-A](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(95)00062-A)
89. Zhang, X., Wang, T., Ma, L., y Chang, J. (2008). Vacuum pyrolysis of waste tires with basic additives. *Waste management*, 28(11), 2301-2310. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.009>

ANEXOS

ANEXO I

MÉTODOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN POLVO PRODUCIDO

Ficha técnica # I.1

Tipo de muestras: Carbón activado en polvo de NFU's

Tipo de ensayos: Índice de yodo

Objetivo: Determinar la microporosidad del carbón activado

Método para la determinación del índice de yodo:

Reactivos:

- Ácido clorhídrico al 5 %
 - Tiosulfato de sodio 0,1 N estandarizado, Merck
 - Solución de Yodo 0,1 N estandarizado, Merck
 - Solución de almidón 0,1 % en peso (indicador), Merck
-
- Se tomó una muestra representativa del carbón activado de NFU's y se pulverizó hasta que el 95 % sea de 45 μm .
 - Se secó en una estufa a 110 °C y se dejó enfriar en un desecador.
 - Se pesó 0,25 g de carbón activado libre humedad y se depositó en un Erlenmeyer de 250 mL.
 - Se pipeteó 2,5 mL de una solución de ácido clorhídrico al 5 % y se transfirió al Erlenmeyer, se agitó cuidadosamente hasta que el carbón este completamente humedecido.
 - Se calentó el matraz en una plancha de calentamiento hasta ebullición, y se permitió bullir por 30 s. Se retiró el matraz y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.
 - Se pipeteó 25 mL de solución de yodo 0,1 N y se depositó en el Erlenmeyer. Seguido se agitó vigorosamente durante 30 s, inmediatamente se filtró a través de un papel filtro contenido en un embudo.
 - Se descartó entre 5 a 7 mL del líquido filtrado y se recolectó el resto.

- De la solución filtrada se tomó una alícuota de 12,5 mL la cual se depositó en un nuevo Erlenmeyer.
- Se tituló la solución filtrada con la solución de Tiosulfato de Sodio 0,1 N, y se observó hasta cuando la solución tuviera un tono amarillo pálido.
- Finalmente, se añadió 1 mL de almidón y se siguió titulando hasta percibir el viraje.
- Con el volumen de gasto se procedió a ubicar en tablas el correspondiente N° de índice de yodo.
- Si el gasto de Tiosulfato de Sodio se encontró fuera de rango medible, se debió repetir el ensayo con una mayor cantidad de carbón.

Ficha técnica # I.2

Tipo de muestras: Carbón activado en polvo de NFU's

Tipo de ensayos: Índice de azul de metileno

Objetivo: Determinar la mesoporidad del carbón activado

Reactivos y materiales:

- Solución de ácido acético 5%
- Solución de ácido acético 0,25 %
- Solución de azul metileno (madre) 1,20 g/L
- Colorímetro Corning Colorimeter, modelo 252
- Pulverizador Siebtechnik, modelo T-100

Los pasos a seguir para el índice de azul de metileno, según el método mencionado son:

- Se preparó una solución de ácido acético al 5% (v/v) en agua, esta solución es el blanco.
- Se preparó la solución madre, que contiene 1,20 g/L de azul de metileno en ácido acético al 5% en volumen. Para lo cual se empleó 1,20 g de azul de metileno, grado analítico y se aforo a 1 L con la solución de ácido acético al 5% (v/v).
- Se pesó 100 mg de carbón activado pulverizado en un matraz al cual se agregó 25 mL de la solución madre. A esta solución se sometió a agitación magnética por un periodo de 30 s.
- Se filtró la solución a través de un papel filtro cuantitativo, además se descartó los primeros 5 mL del filtrado.
- Se preparó una disolución del filtrado, para esto se tomó una alícuota de 1 mL y se diluyó a 100 mL con la solución de ácido acético del 0,25 %.
- Se midió la absorbancia de la muestra dentro de espectro visible a una longitud de onda de 600 nm.
- Se leyó la equivalencia de azul de metileno en g/100 g (gramos de azul de metileno por cada cien gramos de carbón activado), de la curva de calibración.

Elaboración de la curva de calibración:

- Se preparó diluciones exactas de la solución madre de los valores que se indican en la Tabla A I.1. De tal forma que cada dilución tenga una concentración final de ácido acético del 0,25%. Se midió la absorbancia de cada dilución a 600 nm y se construyó la curva de calibración que relaciona la absorbancia con la absorción de azul de metileno en g/100 g de C.A.

Tabla A I.1.Datos para la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno

Dilución	Valores de equivalente de azul de metileno (gramos de azul de metileno por cada cien gramos de carbón activado)
1:600	25 g/100 g
1:300	20 g/100 g
1:150	10 g/100 g
1:120	5 g/100 g

Ficha técnica # I.3

Tipo de muestras: Carbón activado en polvo de NFU's

Tipo de ensayos: Índice de melaza

Objetivo: Determinar la macroporosidad del carbón activado

Reactivos y materiales:

- 100 mL de solución de 60 °Brix de azúcar
- Vaso de precipitación de 1000 mL
- Probeta de 500 mL
- Plancha de calentamiento y agitación
- Pulverizador Siebtechnik, modelo T-100
- Colorímetro Corning Colorimeter, modelo 252

Los pasos a seguir para la decoloración de azúcar con carbón activado, según el método mencionado son:

- Se pulverizo el carbón activado de NFU's hasta que el 95% sea de 45 μm .
- Se preparó una solución de azúcar de 60 °Brix, para lo cual se usó 300 g de azúcar y 500 mL de agua.
- La mezcla se sometió a agitación y calor hasta que todo el azúcar estuviera disuelto, además se repuso el volumen de agua evaporado en el proceso.
- En un Erlenmeyer de 250 mL, se añadió 100 mL de jarabe de azúcar y 0,6 g del carbón activado pulverizado.
- Se sometió la mezcla a calor y agitación continua hasta alcanzar los 80 °C, y permaneció a esa temperatura por 45 min.
- Se filtró la solución con el uso de un kitasato, un embudo y una bomba de vacío, siendo necesario el uso de coadyuvantes de filtración, tierras filtrantes que aumenten la rapidez de filtración, en una porción idéntica a la del carbón empleado.

- En el proceso de filtrado se utilizó papel filtro tipo whatmans grado 42 cuantitativo, para evitar el paso de carbón al jarabe decolorado, lo cual incide de forma negativa en las lectura del colorímetro.
- Se almacenó el jarabe filtrado en un recipiente cerrado para evitar la evaporación del agua.
- Se empleó un fotocolorímetro para determinar la absorbancia del jarabe decolorado a longitudes de onda de 430 nm y 710 nm.
- Se calculó las unidades básicas de referencia (UBR) con la siguiente ecuación:

$$UBR = \frac{(1000 \times Abs.430nm - 2 \times Abs.710nm)}{0,77188} \quad [Al.1]$$

El valor de UBR para las solución de azúcar preparador previos a ser decolorados oscilan entre 195 a 205 UBR.

ANEXO II

CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Ficha técnica # II.1

Tipo de muestras: Caucho de NFU's troceado

Tipo de ensayos: Caracterización de la materia prima

Objetivo: Determinar el peso de un NFU

Tabla AII.1. Peso promedio de neumáticos de desecho (Rin 14)

Muestra	Peso (kg)	Muestra	Peso (kg)
1	6,6	6	5,2
2	5,1	7	6,1
3	6,3	8	5,7
4	5,8	9	5,6
5	5,2	10	5,9
Promedio	5,8		
Varianza	0,24		
Desviación	0,49		



Figura A II.1. Pesaje de un neumático de desecho

Ficha técnica # II.2

Tipo de muestras: Caucho de NFU's troceado

Tipo de ensayos: Caracterización de la materia prima

Objetivo: Determinar la densidad real y densidad aparente del caucho de NFU's

Tabla AII.2. Resultados de los ensayos de densidad real

Nº de Prueba	Wp (g)	Wp+m (g)	Wm (g)	Wp+m+a (g)	Wp+a (g)	ρ (g/mL)
1	23,2543	24,2555	1,0012	48,3634	48,2741	1,098
2	23,7143	24,7146	1,0003	48,7716	48,6791	1,101
3	23,7156	24,7154	0,9998	48,7661	48,6794	1,095
PROMEDIO						1,098±0,003

$$\delta_{real} = \frac{I}{I + \frac{W_{p+a} - W_{pic+a+m}}{W_m}} \quad [\text{AII.1}]$$

Tabla AII.3. Resultados de los ensayos de densidad aparente

Nº de Prueba	Wm [g]	Volumen [mL]	ρ [g/mL]
1	43,2	100	0,432
2	37,4		0,374
3	46,3		0,463
PROMEDIO			0,423±0,045

Ficha técnica # II.3

Tipo de muestras: Caucho de NFU's troceado

Tipo de ensayos: Caracterización de la materia prima

Objetivo: Determinar el contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo.

Tabla AII.4. Resultados del contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo de la materia prima

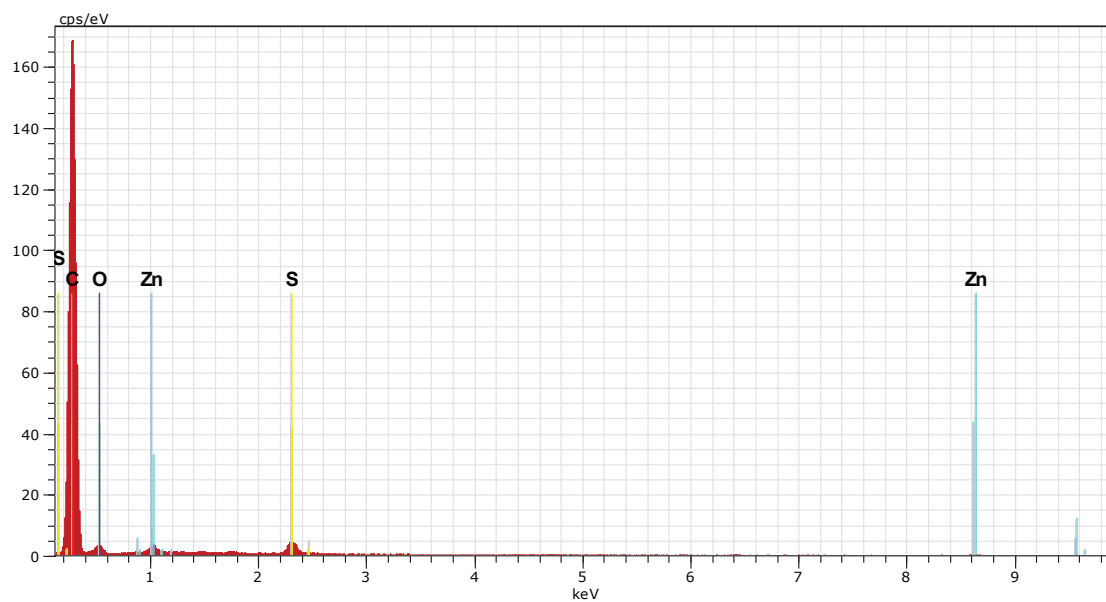
Humedad	Nomenclatura	Muestra 1	Muestra 2
Peso crisol tarado	M1	21,995	19,2987
Peso crisol tarado + muestra	M3	23,0039	20,3081
Peso crisol tarado + muestra luego del secado	M4	22,9952	20,2997
Peso de muestra original	M2	1,0089	1,0094
Peso de muestra después del secado	M2 seca	1,0002	1,0010
Contenido de humedad [%]	% H	0,86	0,84
Volátiles			
Peso crisol tarado + muestra luego del secado	M4	22,9952	20,2997
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	22,3322	19,6353
Contenido de volátiles [%]	% Vol	66.29	66.37
Cenizas			
Peso crisol tarado + muestra luego del secado	M4	22,9952	20,2997
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 2 h	M6	22,0148	19,3181
Contenido de cenizas [%]	% Cnz	1,98	1,94
Carbón fijo			
Contenido de carbón fijo [%]	%Cf	31,73	31,69

Ficha técnica # II.4

Tipo de muestras: Caucho de NFU's troceado

Tipo de ensayos: Caracterización de la materia prima

Objetivo: Análisis elemental mediante MEB-EDX



RM-6810 Iianta Fecha: 2/28/2013 11:47:41 AMHV:15.0kVD. imp.:19.19kcps

	El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C	Error
				[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	

C	6	K-series	92.17	92.17	94.54	10.1		
O	8	K-series	6.35	6.35	4.89	1.0		
S	16	K-series	1.49	1.49	0.57	0.1		

Total:				100.00	100.00	100.00		

Ficha técnica # II.5**Tipo de muestras:** Caucho de NFU's troceado**Tipo de ensayos:** Determinación del ángulo de reposo**Objetivo:** Determinar el ángulo de reposo de caucho troceado $d_p=2-3$ cm

La Tabla AII.5, muestra los datos obtenidos para la determinación del ángulo de reposo trozos de caucho de NFU's de 2-3 cm.

Tabla AII.5. Datos obtenidos para la determinación del ángulo de reposo del caucho de NFU's $d_p=2-3$ cm

Muestra	Altura (cm)	Largo (cm)	Ángulo de reposo (°)
Trozos de caucho $d_p= 2-3$ cm	5,2	13,2	38,2

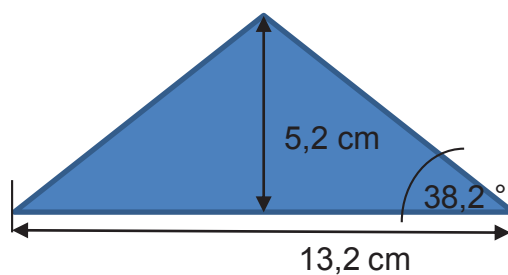


Figura A II.2. Esquema de las dimensiones empleadas para determinar el ángulo de reposo

ANEXO III

**FICHA TÉCNICA DE LA DECONVOLUCIÓN DE LOS
COMPONENTES DEL CAUCHO DE NFU'S**

Ficha técnica # III.1

Ejemplo de cálculo

Los datos obtenidos del ensayo de pérdida de peso en termobalanza para distintas velocidades de calentamiento (5, 10, 20 K/min) para caucho en trozos, y los datos referente a la velocidad de pérdida de peso en función del tiempo fueron los empleados para la generación de los gráficos de deconvolución. A continuación se describe el tratamiento de datos de la prueba ensayada con $\beta= 10$ K/min:

Tabla AIII.1. Datos de las curvas TGA y DTG de la pérdida de peso de caucho de NFU's en trozos con un $\beta= 10$ K/min

Tiempo	Tiempo	Temperatura	Temperatura	TGA (W)	DTG (dW/dt)
s	min	°C	K	mg	mg/min
0	0	26,94	299,94	17,62	-0,004
150	2,5	44	317	17,61	-0,00222222
420	7	88,2	361,2	17,6	-0,01
480	8	98,09	371,09	17,59	-0,004
630	10,5	123,3	396,3	17,58	-0,01
690	11,5	133,2	406,2	17,57	-0,01
810	13,5	153,2	426,2	17,55	-0,01
870	14,5	163,3	436,3	17,54	-0,013
930	15,5	173,4	446,4	17,527	-0,02
960	16	178,5	451,5	17,517	-0,022
990	16,5	183,4	456,4	17,506	-0,024
1020	17	188,4	461,4	17,494	-0,028
1050	17,5	193,5	466,5	17,48	-0,02
1080	18	198,4	471,4	17,47	-0,026
1110	18,5	203,5	476,5	17,457	-0,028
1140	19	208,6	481,6	17,443	-0,034
1170	19,5	213,6	486,6	17,426	-0,046

Tabla AIII.1. Datos de las curvas TGA y DTG de la pérdida de peso de caucho de NFU's en trozos con un $\beta= 10$ K/min (continuación...)

Tiempo	Tiempo	Temperatura	Temperatura	TGA (W)	DTG (dW/dt)
s	min	°C	K	mg	mg/min
1230	20,5	223,5	496,5	17,38	-0,04
1260	21	228,6	501,6	17,36	-0,042
1290	21,5	233,5	506,5	17,339	-0,046
1320	22	238,5	511,5	17,316	-0,05
1350	22,5	243,5	516,5	17,291	-0,062
1380	23	248,6	521,6	17,26	-0,078
1410	23,5	253,6	526,6	17,221	-0,086
1440	24	258,6	531,6	17,178	-0,088
1470	24,5	263,6	536,6	17,134	-0,088
1500	25	268,6	541,6	17,09	-0,078
1530	25,5	273,5	546,5	17,051	-0,082
1560	26	278,5	551,5	17,01	-0,116
1590	26,5	283,6	556,6	16,952	-0,104
1620	27	288,6	561,6	16,9	-0,1
1650	27,5	293,5	566,5	16,85	-0,12
1680	28	298,6	571,6	16,79	-0,12
1710	28,5	303,6	576,6	16,73	-0,14
1740	29	308,6	581,6	16,66	-0,14
1770	29,5	313,6	586,6	16,59	-0,16
1800	30	318,6	591,6	16,51	-0,14
1830	30,5	323,8	596,8	16,44	-0,17
1860	31	328,7	601,7	16,355	-0,204
1890	31,5	333,8	606,8	16,253	-0,226
1920	32	338,7	611,7	16,14	-0,22
1950	32,5	343,7	616,7	16,03	-0,26
1980	33	348,7	621,7	15,9	-0,3
2010	33,5	353,9	626,9	15,75	-0,34
2040	34	358,7	631,7	15,58	-0,4
2070	34,5	363,8	636,8	15,38	-0,46
2100	35	368,8	641,8	15,15	-0,56
2130	35,5	373,7	646,7	14,87	-0,66
2160	36	378,8	651,8	14,54	-0,74
2190	36,5	383,7	656,7	14,17	-0,8

Tabla AIII.1. Datos de las curvas TGA y DTG de la pérdida de peso de caucho de NFU's en trozos con un $\beta= 10$ K/min (continuación...)

Tiempo	Tiempo	Temperatura	Temperatura	TGA (W)	DTG (dW/dt)
s	min	°C	K	mg	mg/min
2220	37	388,8	661,8	13,77	-0,8
2250	37,5	393,7	666,7	13,37	-0,78
2280	38	398,6	671,6	12,98	-0,72
2310	38,5	403,7	676,7	12,62	-0,68
2340	39	408,7	681,7	12,28	-0,64
2370	39,5	413,7	686,7	11,96	-0,64
2400	40	418,8	691,8	11,64	-0,62
2430	40,5	423,8	696,8	11,33	-0,66
2460	41	428,8	701,8	11	-0,68
2490	41,5	433,9	706,9	10,66	-0,72
2520	42	438,8	711,8	10,3	-0,756
2550	42,5	443,9	716,9	9,922	-0,764
2580	43	448,8	721,8	9,54	-0,764
2610	43,5	453,8	726,8	9,158	-0,78
2640	44	458,8	731,8	8,768	-0,814
2670	44,5	464	737	8,361	-0,806
2700	45	468,8	741,8	7,958	-0,808
2730	45,5	473,8	746,8	7,554	-0,794
2760	46	478,8	751,8	7,157	-0,742
2790	46,5	484	757	6,786	-0,62
2820	47	489	762	6,476	-0,452
2850	47,5	494	767	6,25	-0,274
2880	48	499,2	772,2	6,113	-0,132
2910	48,5	504,3	777,3	6,047	-0,046
2940	49	509,4	782,4	6,024	-0,03
2970	49,5	514,5	787,5	6,009	-0,014
3000	50	519,5	792,5	6,002	0
3030	50,5	524,6	797,6	6,002	0
3060	51	529,6	802,6	6,002	-0,012
3090	51,5	534,8	807,8	5,996	0
3120	52	539,7	812,7	5,996	-0,014
3150	52,5	544,7	817,7	5,989	0
3180	53	549,8	822,8	5,989	-0,012

En función de la curva DTG se seleccionaron las zonas de degradación de cada uno de los componentes. Sabiendo que $W_a = W_t - W_\infty$, se realizaron los cálculos del peso normalizado de la muestra de caucho.

Donde:

El peso residual $W_\infty = 5,943$ mg correspondiente al 33,7 % del peso inicial de muestra ensayada.

$$W_a = 17,62 - 5,943 = 11,677 \text{ mg}$$

Para el cálculo de la primera derivada de la pérdida de peso normalizado con respecto a la temperatura se empleó el método de aproximación de diferencias finitas, empleando la ecuación [1.7]

$$\frac{dW_a}{dT} = \sum_{i=1}^n \frac{dW_i}{dT} = \frac{\Delta W_a}{\Delta T} = \frac{11,677 - 11,667}{317 - 299,94} = -0,0005862 \frac{\text{mg}}{\text{K}}$$

De la misma forma se procedió a calcular el peso de llanta degradable (W_a) y la primera derivada de la pérdida de peso normalizado con respecto a la temperatura (dW_a/dT), para todos los datos provenientes de las curvas TGA y DTG. De forma consecutiva se identificó y caracterizó las regiones de temperatura que reflejen la descomposición de cada componente de la curva del DTG.

Una vez identificada la zona de altas temperaturas se procedió con la estimación del peso del primer componente (W_1), a través de la linealización de los datos de W_a y dW_a/dT , se considera que para altas temperaturas $W_a \approx W_1$, referente al compuesto menos degradable. Para ello se empleó el lado izquierdo de la ecuación [1.11]. Los resultados obtenidos se graficaron versus el recíproco de la temperatura, como se muestra en la Figura AIII.1. De forma gráfica se determinó el valor de la energía de activación ($-E/R$) a partir de la pendiente de la linealización y de la intercepción con el eje de las abscisas se obtiene el factor de frecuencia (A_1).

La zona de altas temperaturas se determinó gráficamente a partir de la curva DTG y cesta correspondida entre 428,8 y 489 °C:

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_a} \frac{dW_a}{dT}\right) = \ln\left(-\frac{\beta}{W_1} \frac{dW_1}{dT}\right) = -2,02623$$

De la misma manera, se realizaron los cálculos para los otros datos restantes, con lo cual se obtuvo la curva de linealización y la respectiva ecuación, todos los resultados se encuentran tabulados en la Tabla AIII.2.

Tabla AIII.2. Resultados de la deconvolución para el primer componente

T	W _a	dW _a /dT	1/T*1000	ln (-β/W ₁ *dW ₁ /dT)	W _{1.0}	W ₁	W ₁ /dT
° C	mg	mg/K	K ⁻¹	-	mg	mg	mg/K
428,8	5,057	-0,066666667	1,424907381	-2,02623853	7,02	5,10027332	-0,060876541
433,9	4,717	-0,073469388	1,414627246	-1,859474364	6,99	4,77349113	-0,067548792
438,8	4,357	-0,074117647	1,404889014	-1,771300277	6,96	4,42824467	-0,073627689
443,9	3,979	-0,077959184	1,394894685	-1,630015314	6,97	4,03898409	-0,079241265
448,8	3,597	-0,0764	1,385425326	-1,549287655	6,99	3,6406093	-0,083550288
453,8	3,215	-0,078	1,375894331	-1,416288717	7,07	3,21600539	-0,08642283
458,8	2,825	-0,078269231	1,366493577	-1,283523991	7,19	2,78178899	-0,087344824
464	2,418	-0,083958333	1,356852103	-1,057790294	7,34	2,33142988	-0,085875178
468,8	2,015	-0,0808	1,348072257	-0,913812416	7,39	1,9283034	-0,082140427
473,8	1,611	-0,0794	1,339046599	-0,707526922	7,43	1,53337645	-0,075846286
478,8	1,214	-0,071346154	1,330140995	-0,531547442	7,31	1,17543949	-0,06737929
484	0,843	-0,062	1,321003963	-0,30724748	7,00	0,85267919	-0,056861283
489	0,533	-0,0452	1,312335958	-0,164839244	6,33	0,59629801	-0,045901448
					7,08		

Empleando los parámetros cinéticos obtenidos anteriormente y la ecuación [1.17], se calcula el peso inicial correspondiente al componente 1, como se muestra a continuación.

$$W_{1.0} = 5,057 \exp\left\{-\frac{2,11 \times 10^9 \times 8,31 \times 701,8^2}{10 \times 135,73} \left[1 - \frac{2 \times 8,31 \times 701,8}{135,73} + 4 \left(\frac{8,31 \times 701,8}{135,73}\right)^2\right]\right\} \exp\left(-\frac{135,73}{8,31 \times 701,8}\right) = 7,02 \text{ mg}$$

Todos los datos comprendidos en la zona de altas temperaturas finalmente se promediaron los resultados obtenidos referentes al peso inicial del primer componente ($W_{1.0}$),

$$\bar{W}_{1.0} = \frac{\sum_n^i W_{1.0}}{n} = 7,08 \text{ mg}$$

Con este dato y haciendo uso de la ecuación [1.16]. Se determinó la pérdida de peso que sufre el componente 1 durante todo el proceso de degradación, como se muestra:

$$W_1 = 7,08 \exp \left\{ -\frac{2,11 \times 10^9 \times 8,31 \times 701,8^2}{10 \times 135,73} \left[1 - \frac{2 \times 8,31 \times 701,8}{135,73} + 4 \left(\frac{8,31 \times 701,8}{135,73} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{135,73}{8,31 \times 701,8} \right) \right\} = 7,02 \text{ mg}$$

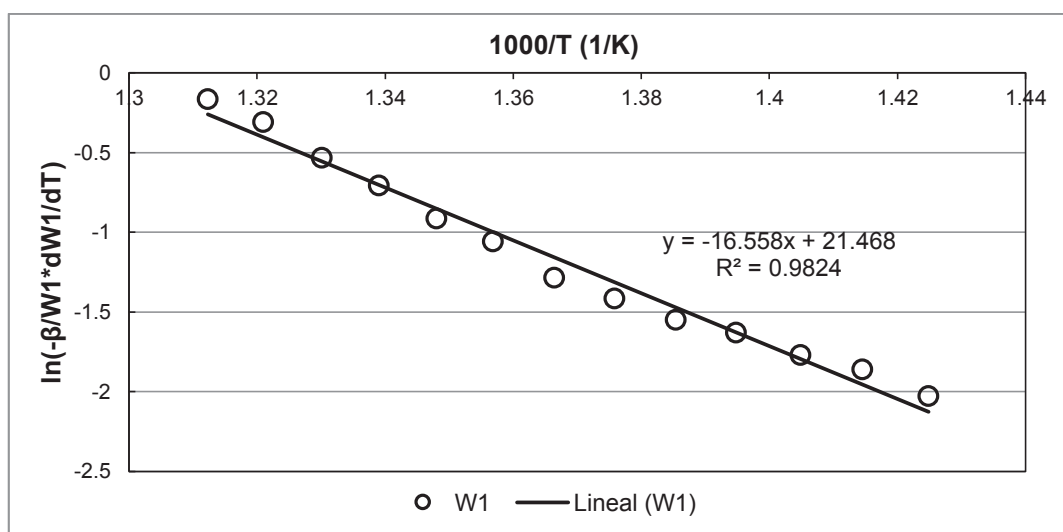


Figura AIII.1. Linealización para la obtención de los parámetros cinéticos del primer componente

Además, se calculó la velocidad de degradación para el primer componente haciendo uso de la ecuación [1.13]:

$$\frac{dW_1}{dT} = -\frac{A_1}{\beta} \exp \left(-\frac{E_1}{RT} \right) W_1 = \frac{2,11 \times 10^9}{10} \exp \left(-\frac{135,73}{8,31 \times 701,8} \right) = -1,578 \times 10^{-15} \text{ mg/K}$$

Para obtener el peso de material degradable restante y velocidad de degradación correspondiente al segundo componente, se excluye el aporte del primer componente de los datos del TGA y DTG originales:

$$W_2 = W_a - W_1 = 11,677 - 7,076 = 4,600 \text{ mg}$$

$$\frac{dW_2}{dT} = \frac{dW_a}{dT} - \frac{dW_1}{dT} = -5,86 \times 10^{-4} \frac{\text{mg}}{\text{K}}$$

Tabla AIII.3. Resultados de la deconvolución para el segundo componente

T	W2 inicial	dW2/dT	ln(-β/W2*dW2/dT)	W2.0	W2	dW2/dT
°C	mg	mg/K	-	mg	mg	mg/K
318,6	3,51098212	-0,01228681	-3,352539925	3,75	3,59557747	-0,010797613
323,8	3,44709072	-0,01586319	-3,078699476	3,74	3,53343218	-0,013222604
328,7	3,36936109	-0,01813718	-2,921929188	3,73	3,46242494	-0,015886823
333,8	3,27686146	-0,02073268	-2,76034519	3,73	3,37365858	-0,0190717
338,7	3,17527134	-0,01910663	-2,810527972	3,72	3,27211858	-0,022530517
343,7	3,0797382	-0,02241157	-2,620437231	3,75	3,1501199	-0,026440401
348,7	2,96768033	-0,02439448	-2,49859407	3,79	3,00777386	-0,030676207
353,9	2,84082905	-0,02994212	-2,249999819	3,84	2,8366696	-0,035312916
358,7	2,69710686	-0,0325216	-2,115445215	3,90	2,65717558	-0,039645083
363,8	2,53124667	-0,03781857	-1,901081765	3,97	2,44407373	-0,044070081
368,8	2,3421538	-0,04722625	-1,601291261	4,06	2,21435012	-0,047935162
373,7	2,11074518	-0,05271517	-1,387307894	4,11	1,97232568	-0,050931501
378,8	1,8418978	-0,06108345	-1,103725706	4,14	1,70776201	-0,052837041
383,7	1,5425889	-0,06115766	-0,925177175	4,09	1,44805592	-0,053158493
388,8	1,23068483	-0,06106462	-0,700808335	4,00	1,18063782	-0,051646839
393,7	0,9314682	-0,05532094	-0,521025417	3,82	0,93561041	-0,048314635
398,6	0,66039558	-0,04202681	-0,451946203	3,56	0,71120299	-0,043249628
403,7	0,44605885	-0,03457114	-0,254846576	3,37	0,50781164	-0,036517636
				3,84		

De igual forma se procedió para los datos restantes de degradación del segundo componente durante el proceso de pirólisis, los resultados se encuentran tabulados en la Tabla AIII.3.

Se estableció la zona de degradación del segundo componente o zona de temperaturas medias, a partir de un análisis gráfico de la curva DTG original. Además, se observó para que rango de temperaturas se ajusta la linealización del segundo componente. Se determinó que zona de medias temperaturas esta correspondida entre 318,6 y 403,7 °C.

$$\ln\left(-\frac{\beta}{W_2} \frac{dW_2}{dT}\right) = -6,6654$$

Se realizó el mismo tratamiento a todos los datos restantes, lo que permitió obtener la curva de linealización y la respectiva ecuación que se muestran en la Figura AIII.2.

A través de la linealización correspondiente al segundo componente y empleando el análisis gráfico propuesto para el primer componente se obtuvieron los parámetros cinéticos correspondientes.

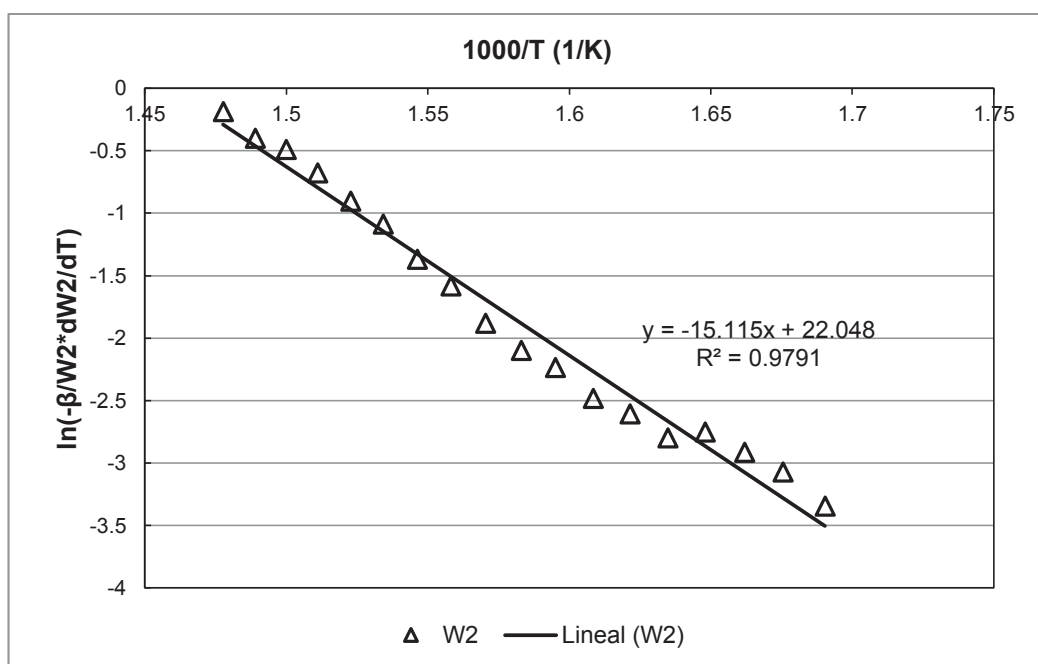


Figura AIII.2. Linealización para la obtención de los parámetros cinéticos del segundo componente

Empleando los parámetros cinéticos obtenidos y la ecuación [1.18], se calcula el peso inicial correspondiente al segundo componente, como muestra a continuación.

$$W_{2.0} = 3,51 \exp \left\{ -\frac{2,79 \times 10^9 \times 8,31 \times 591,6^2}{10 \times 124,21} \left[1 - \frac{2 \times 8,31 \times 591,6}{124,21} + 4 \left(\frac{8,31 \times 591,6}{124,21} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{124,21}{8,31 \times 591,6} \right) \right\} = 3,75 \text{ mg}$$

Todos los datos para temperaturas medias se sometieron al mismo tratamiento. Finalmente se promedió los resultados obtenidos referentes al peso inicial del segundo componente ($W_{2.0}$),

$$\bar{W}_{2.0} = \frac{\sum_n^i W_{2.0}}{n} = 3,84 \text{ mg}$$

Con este dato y haciendo uso de la ecuación [1.19]. Se pudo determinar la pérdida de peso que sufre el componente 2 durante todo el proceso de degradación, como se muestra:

$$W_2 = 3,75 \exp \left\{ -\frac{2,79 \times 10^9 \times 8,31 \times 591,6^2}{10 \times 124,21} \left[1 - \frac{2 \times 8,31 \times 591,6}{124,21} + 4 \left(\frac{8,31 \times 591,6}{124,21} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{124,21}{8,31 \times 591,6} \right) \right\} = 3,5955 \text{ mg}$$

Cada resultados referente al segundo componente se encuentra tabulado en la Tabla AIII.3.

Para evaluar el comportamiento del tercer componente 3 durante el proceso de pirólisis se realizó el mismo tratamiento de datos efectuado en el análisis del segundo componente. Para ello se estimó la zona de bajas temperaturas en un rango comprendido entre los 153,2-273,2 °C.

El peso inicial y la velocidad de degradación concernientes al tercer componente se obtuvo luego de extraer el aporte del primer y segundo componente de las curvas TGA y DTG originales.

Los resultados obtenidos con referencia a la velocidad de degradación, peso inicial del componente y parámetros cinéticos del tercer componente se encuentran tabulados en la Tabla AIII.4. y la linealización correspondiente en la Figura AIII.3.

Tabla AIII.4. Resultados de la deconvolución para el tercer componente

T	W3inicial	dW3/dT	$\ln(-\beta/W3*dW3/dT)$	W3.0	W3	dW3/dT
°C	mg	mg/K	-	mg	mg	mg/K
153,2	0,69255289	-0,00098944	-4,248415473	0,72	0,70055738	-0,00089236
163,3	0,68256318	-0,00128564	-3,972012237	0,72	0,69006195	-0,001207723
173,4	0,66958594	-0,00195755	-3,532381998	0,72	0,67600479	-0,00160239
178,5	0,65960601	-0,00224017	-3,382507149	0,72	0,66729107	-0,001834071
183,4	0,64863384	-0,00239324	-3,299634608	0,72	0,65775945	-0,002077668
188,4	0,6366744	-0,00273545	-3,147378394	0,71	0,64675647	-0,002347298
193,5	0,62273346	-0,00202704	-3,424954502	0,71	0,63409729	-0,00264348
198,4	0,61281352	-0,00252978	-3,187343469	0,72	0,62047138	-0,002946777
203,5	0,59993034	-0,00271805	-3,094315513	0,72	0,60467416	-0,003279641
208,6	0,58609396	-0,00336223	-2,858289418	0,72	0,58714959	-0,003626699
213,6	0,56931631	-0,00454797	-2,527169192	0,73	0,56823266	-0,003976407
218,6	0,54662157	-0,00462267	-2,470198937	0,72	0,54756292	-0,0043301
223,5	0,52402834	-0,00382531	-2,617321198	0,72	0,52560176	-0,004674342
228,6	0,50460248	-0,0041548	-2,496922193	0,73	0,50098315	-0,005022384
233,5	0,48434565	-0,0044251	-2,392920081	0,74	0,47570692	-0,005338539
238,5	0,46235881	-0,00476631	-2,27218427	0,75	0,44838973	-0,005633354
243,5	0,43870853	-0,00576793	-2,028936162	0,76	0,41969527	-0,005890127
248,6	0,40953769	-0,00738745	-1,712661074	0,76	0,38923092	-0,006102237
253,6	0,37290657	-0,00805786	-1,532095133	0,75	0,3584614	-0,006251267
258,6	0,33301092	-0,0080913	-1,414801091	0,74	0,32711372	-0,006332839
263,6	0,29305793	-0,00787835	-1,313667287	0,72	0,29554306	-0,006339411
268,6	0,25430686	-0,00676668	-1,323946285	0,70	0,26413702	-0,006265615
273,5	0,22192746	-0,00667245	-1,20177771	0,69	0,23391162	-0,006112832
				0,73		

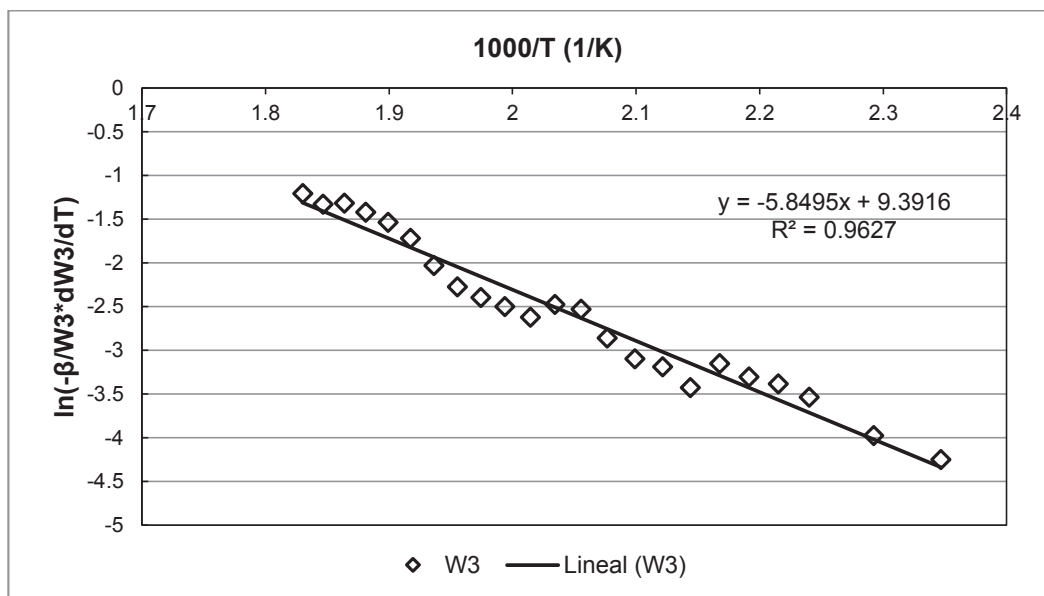


Figura AIII.3. Linealizacion para la obtencion de los parametros cineticos del tercer componente

ANEXO IV

FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYO DE PIRÓLISIS

Ficha técnica # IV.1

Tipo de muestras: Caucho de NFU's troceado

Tipo de ensayos: Ensayo de pirólisis preliminares

Objetivo: Determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo.

Tabla AIV.1. Condiciones de operación para ensayos preliminares de pirólisis a escala de laboratorio

Método empleado	Crisol tapado
Temperatura de pirólisis (°C)	350, 450 y 550
Tiempo de ensayo (h)	2
Peso aproximado de muestra inicial (g)	50

Tabla AIV.2. Resultados de ensayos preliminares de pirólisis a 350, 450 y 550 °C

		Temperatura de pirólisis					
		350 °C		450 °C		550 °C	
	Nomenclatura	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Peso de muestra	M_{caucho}	50,3	49,8	50,2	50,0	50,4	49,9
Peso del carbón pirolizado después de 2h	$M_{\text{pirólisis}}$	31,7	31,4	17,1	17,1	16,6	16,5
Rendimiento	(%)	63,02	63,05	34,06	34,20	32,93	33,06

Ficha técnica # IV.2

Tipo de muestras: Caucho de NFU's troceado

Tipo de ensayos: Ensayo de pirólisis preliminares

Objetivo: Determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo.

Tabla AIV.3. Resultados del contenido volátiles, cenizas y carbón fijo de ensayos preliminares

Volátiles	Nomenclatura	Temperatura de pirólisis		
		350 °C	450 °C	550 °C
Peso crisol tarado	M1	M1-35	M1-45	M1-55
Peso de muestra seca	M2	20,6772	21,0842	21,432
Peso crisol tarado + muestra seca	M3	1,0029	1,0002	1,0012
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	21,6801	22,0844	22,4332
Contenido de volátiles [%]	% Vol	21,2251	22,0491	22,3961
Cenizas				
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M4	45,37	3,53	3,71
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 2 h	M6	21,2251	22,0491	22,3961
Contenido de cenizas [%]	% Cnz	20,7264	21,1576	21,4975
Carbón fijo				
Contenido de carbón fijo [%]	% Cf	4,91	7,34	6,54
		49,73	89,13	89,75

Ficha técnica IV.3

Tipo de muestras: Caucho de NFU's troceado

Tipo de ensayos: Pirólisis a escala de laboratorio

Objetivo: Construir la curva de pérdida de peso

Tabla AIV.4. Condiciones de trabajo para ensayo de pirólisis a escala de laboratorio

Temperatura de carbonización (°C)	450
Método empleado	Crisol tapado
Peso aproximado de muestra inicial (g)	50

Tabla AIV.5. Resultados de la pérdida de peso del caucho de NFU's ensayo de pirólisis a escala de laboratorio

	M1 (g)	M2 (g)	Tiempo (min)	Porcentaje en peso (%)	Conversión (%)
Muestra 0	-	-	0	100,00	0,0
Muestra 1	50	48,7	30	97,40	3,9
Muestra 2	50,4	48,7	35	96,63	5,0
Muestra 3	50,3	48	40	95,43	6,8
Muestra 4	50	46,7	45	93,40	9,9
Muestra 5	49,9	30,6	50	61,32	57,7
Muestra 6	50,1	20,3	55	40,52	88,8
Muestra 7	50,2	17,5	60	34,86	97,2
Muestra 8	50,2	17,3	90	34,46	97,8
Muestra 9	50,2	17,1	120	34,06	98,4
Muestra 10	49,7	16,4	180	33,00	100,0

Ficha técnica # IV.4

Tipo de muestras: Caucho de NFU's troceado

Tipo de ensayos: Pirólisis a escala de laboratorio

Objetivo: Construir la curva de pérdida de peso

Tabla AIV.6. Condiciones de trabajo para ensayo de pirólisis a escala de laboratorio

Temperatura de carbonización (°C)	550
Método empleado	Crisol tapado
Peso aproximado de muestra inicial (g)	50

Tabla AIV.7. Resultados de la pérdida de peso del caucho de NFU's ensayo de pirólisis a escala de laboratorio

	M1 (g)	M2 (g)	Tiempo (min)	Porcentaje en peso (%)	Conversión (%)
Muestra 0	-	-	0	100,0	0,0
Muestra 1	50	49,6	10	99,2	1,2
Muestra 2	50	47,6	20	95,2	7,2
Muestra 3	50,3	27,1	30	53,9	68,7
Muestra 4	50	17,1	40	34,2	98,0
Muestra 5	49,7	17	50	34,2	98,0
Muestra 6	50,6	17,2	60	34,0	98,3
Muestra 7	50	16,9	90	33,8	98,6
Muestra 8	50,4	16,6	120	33,0	99,8
Muestra 9	50,2	16,5	180	32,9	100,0

Ficha técnica # IV.5

Tipo de muestras: Carbón pirolizado a 450 °C

Tipo de ensayos: Caracterización de las muestras de carbón pirolizado a escala de laboratorio

Objetivo: Determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón

Tabla AIV.8. Resultados del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón pirolizado en ensayo a escala de laboratorio a 450 °C

Volátiles	Nomenclatura	Tiempo de pirólisis					
		30 min	35 min	40 min	45 min	50 min	55 min
Peso crisol tarado	M1	20,6929	20,6929	21,2809	21,0842	19,8315	20,8832
Peso de muestra seca	M2	1,0111	0,9992	1,001	0,9965	1,0002	1,0004
Peso crisol tarado + muestra seca	M3	21,7040	21,6921	22,2819	22,0807	20,8317	21,8836
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	21,0349	21,0345	21,6289	21,4952	20,3681	22,0381
Contenido de volátiles [%]	% Vol	66,17	65,81	65,23	58,75	46,35	26,19
Cenizas							
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	21,0349	21,0345	21,6289	21,4952	20,3681	22,0381
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 2 h	M6	20,7125	20,7137	21,3023	21,1189	19,8645	20,9218
Contenido de cenizas [%]	% Crz	1,94	2,08	2,14	3,48	3,30	3,86
Carbón fijo							
Contenido de carbón fijo [%]	% Cf	31,89	32,11	32,63	37,76	50,35	69,95

Tabla AIV.8. Resultados del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón pirolizado en ensayo a escala de laboratorio a 450 °C (**continuación...**)

		Tiempo de pirólisis			
		60 min	90 min	120 min	180 min
Volátiles	Nomenclatura	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9	Muestra 10
Peso crisol tarado	M1	21,0762	21,2809	21,0842	19,8315
Peso de muestra seca	M2	1,0011	1,0012	1,0002	1,0004
Peso crisol tarado + muestra seca	M3	22,0773	22,2821	22,0844	20,8319
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	22,0381	22,2472	22,0491	20,7981
Contenido de volátiles [%]	% Vol	3,91	3,49	3,53	3,38
Cenizas					
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	22,0381	22,2472	22,0491	20,7981
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 2 h	M6	21,0346	21,3536	21,1576	19,9067
Contenido de cenizas [%]	% Cnz	5,04	7,26	7,34	7,52
Carbón fijo					
Contenido de carbón fijo [%]	% Cf	91,04	89,25	89,13	89,10

Ficha técnica # IV.6

Tipo de muestras: Carbón pirolizado a 550 °C

Tipo de ensayos: Caracterización de las muestras de carbón pirolizado a escala de laboratorio

Objetivo: Determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón

Tabla AIV.9. Resultados del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón pirolizado en ensayo a escala de laboratorio a 550 °C

Volátiles	Nomenclatura	Tiempo de pirólisis					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
Peso crisol tarado	M1	20,8934	19,6419	22,0037	21,3425	Muestra 5 20,1181	Muestra 6 20,4589
Peso de muestra seca	M2	0,9995	0,9977	0,9997	1,0004	0,9998	0,9999
Peso crisol tarado + muestra seca	M3	21,8929	20,6396	23,0034	22,3429	21,1179	21,4588
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	21,2312	19,9804	22,6336	22,2849	21,061	21,4029
Contenido de volátiles [%]	% Vol	66,20	66,07	36,99	5,80	5,69	5,59
Cenizas							
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	21,2312	19,9804	22,6336	22,2849	21,061	21,4029
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 2 h	M6	20,911	19,6582	22,0333	21,3897	20,1674	20,5198
Contenido de cenizas [%]	% Cnz	1,76	1,63	2,96	4,72	4,93	6,09
Carbón fijo							
Contenido de carbón fijo [%]	% Cf	32,04	32,29	60,05	89,48	89,38	88,32

Tabla AIV.9. Resultados del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón pirolizado en ensayo a escala de laboratorio a 550 °C (**continuación...**)

Volátiles	Nomenclatura	Tiempo de pirólisis		
		90 min	120 min	180 min
Peso crisol tarado	M1	21,0366	21,432	22,0043
Peso de muestra seca	M2	1,0028	1,0012	1,0009
Peso crisol tarado + muestra seca	M3	22,0394	22,4332	23,0052
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	21,9897	22,3961	22,9721
Contenido de volátiles [%]	% Vol	4,96	3,71	3,31
Cenizas				
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	21,9897	22,3961	22,9721
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 2 h	M6	21,0928	21,4975	22,0823
Contenido de cenizas [%]	% Cnz	5,60	6,54	7,79
Carbón fijo				
Contenido de carbón fijo [%]	% Cf	89,44	89,75	88,90

Ficha técnica # IV.7

Tipo de muestras: Carbón pirolizado a 550 °C en horno Nichols Herrshoff

Tipo de ensayos: Caracterización de las muestras de carbón pirolizado a escala de laboratorio

Objetivo: Determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón

Tabla AIV.10. Resultados del contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo de carbón pirolizado en ensayo a escala piloto a 550 °C

Volátiles	Nomenclatura	Tiempo de pirólisis					
		15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
Peso crisol tarado	M1	19,2987	19,685	21,6191	20,8257	22,615	Muestra 6 20,1091
Peso de muestra seca	M2	1,0034	1,0037	1,0015	1,0026	1,0000	1,0008
Peso crisol tarado + muestra seca	M3	20,3021	20,6887	22,6206	21,8283	23,6150	21,1099
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	20,0916	20,5794	22,5559	21,7953	23,5762	21,0726
Contenido de volátiles [%]	% Vol	20,98	10,89	6,46	3,29	3,88	3,73
Cenizas							
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 7 min	M5	20,0916	20,5794	22,5559	21,7953	23,5762	21,0726
Peso crisol tarado + muestra luego de la calcinación por 2 h	M6	19,3529	19,7392	21,6768	20,8914	22,6593	20,1597
Contenido de cenizas [%]	% Cnz	5,40	5,40	5,76	6,55	4,43	5,06
Carbón fijo							
Contenido de carbón fijo [%]	% Cf	73,62	83,71	87,78	90,16	91,69	91,22

ANEXO V

FICHAS TÉCNICAS DE LOS ENSAYOS DE ACTIVACIÓN

Ficha técnica # V.1

Tipo de ensayos: Calibración del rotámetro

Objetivo: Determinar la curva de calibración del rotámetro

Para calibrar el rotámetro se siguió la metodología descrita a continuación:

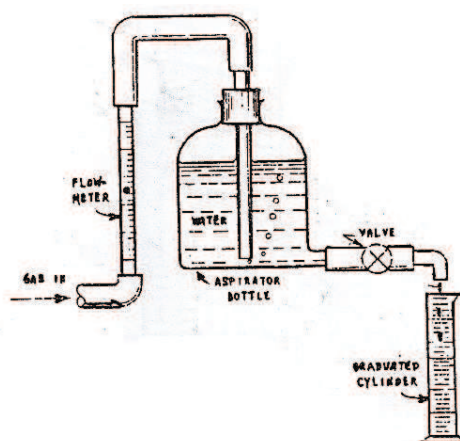


Figura AV.1. Esquema empleado en la calibración absoluta para medir gases

La altura medida en la escala del rotámetro fue ajustada mediante la llave corriente a bajo del sistema como muestra en la Figura AV.1. Se midió la masa de agua desalojada en función de la presión ejercida por el flujo de gas al interior del recipiente, este procedimiento se repitió para distintas medidas dentro de la escala del rotámetro. Para corregir el flujo calculado con respecto a presión y temperatura ecuación se empleó la ecuación

$$Q_{\text{corregido}} = Q_{\text{medido}} \times \frac{P_b - P_v}{760} \times \frac{530}{T} \quad [\text{AV.1}]$$

Donde:

$Q_{\text{corregido}}$ caudal corregido a las condiciones ambientales (cm^3/min)

Q_{medido} caudal de agua recolectada (cm^3/min)

P_b	Presión barométrica (mmHg)
P_v	Presión de vapor a temperatura ambiente (mmHg)
T	Temperatura absoluta del gas ($^{\circ}R$) ($^{\circ}R = 460 + ^{\circ}F$)

Los valores obtenidos a partir de las mediciones realizadas a $T=64.4^{\circ}F$ y $P_b=547,2$ mmHg se detalla en la Tabla AV.1.

Tabla AV.1. Datos obtenidos de la medición del flujo de CO_2 a distintas alturas de rotámetro

Altura (cm)	Tiempo (min)	Peso de agua recolectada (g)	Volumen de agua (cm^3)	Caudal (cm^3/min)	Caudal corregido (cm^3/min)
2	0,169	344,2	94,1	557,9	371,9
6	0,170	560,1	310	1821,7	1214,5
7	0,179	612,5	362,4	2024,6	1349,7
10	0,174	762,9	512,8	2944,3	1962,9
15	0,172	1025,7	775,6	4500,6	3000,4

En base a los datos obtenidos, se realizó una curva de calibración para la medición de flujos de CO_2 bajo condiciones atmosféricas de Quito.

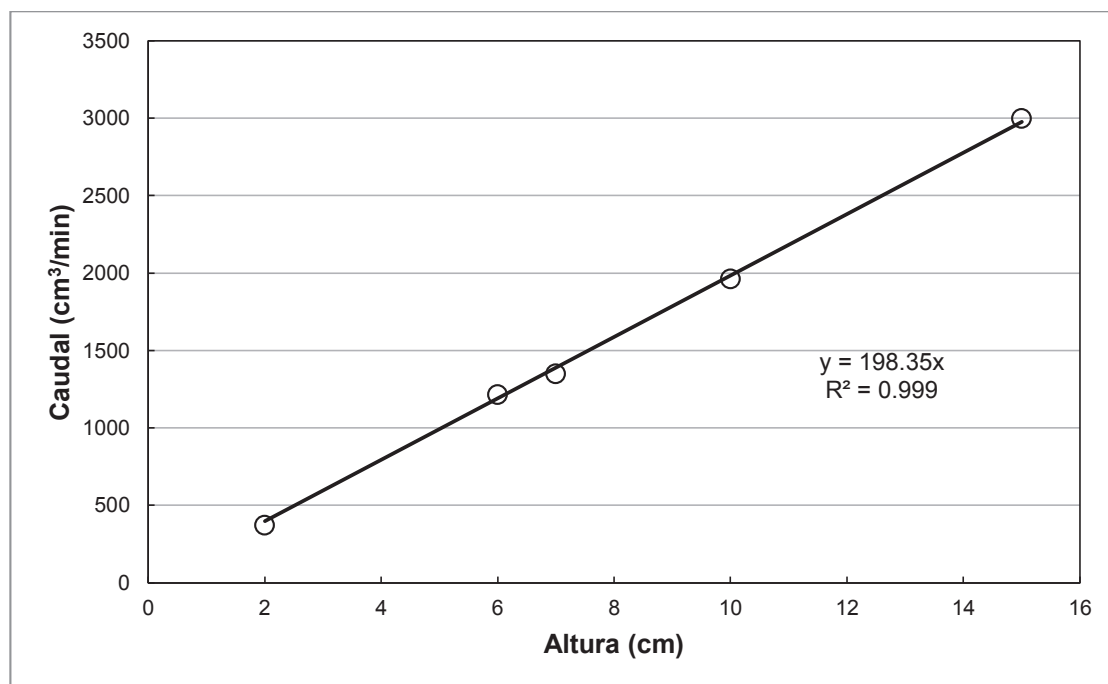


Figura AV.2. Curva de calibración del rotámetro para medir flujo de CO_2

Ficha técnica # V.2

Tipo de muestras: Carbón de llanta pirolizado proveniente de ensayo piloto

Tipo de ensayos: Activación física con CO₂ a escala de laboratorio

Objetivo: Determinar la gasificación y el índice de yodo de carbón activado a 850 °C

Tabla AV.2. Condiciones de trabajo para ensayo de activación física a escala de laboratorio T=850 °C

Temperatura de activación: (°C)	850
Método empleado	Gasificación con CO ₂ en horno tubular
Peso aproximado de muestra inicial (g)	1

Tabla AV.3. Resultados del burnoff de carbón activado con CO₂ a 850°C

Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Peso de navicilla (g)	Peso de carbón (g)	Peso final (g)	Burn-off (%)
0	850	-	-	-	0,0
3	850	8,822	9,8219	9,4407	38,1
4	850	9,3837	10,3838	9,9252	45,9
5	850	9,0115	10,0139	9,4362	57,6
6	850	9,0103	10,0131	9,3404	67,1

Tabla AV.4. Resultados del índice de yodo de carbón activado con CO₂ a 850°C

Tiempo (h)	Peso de carbón (g)	Volumen gastado (mL)	N°I ₂ (mg/g)
0	-	-	80
3	0,5012	2,5	588
4	0,3755	2,5	661
5	0,3751	1,8	752
6	0,2505	3,4	845

Ficha técnica # V.3

Tipo de muestras: Carbón de llanta pirolizado proveniente de ensayo piloto

Tipo de ensayos: Activación física con CO₂ a escala de laboratorio

Objetivo: Determinar la gasificación y el índice de yodo de carbón activado a 900 °C

Tabla AV.5. Condiciones de trabajo para ensayo de activación física a escala de laboratorio T=900 °C

Temperatura de activación: (°C)	900
Método empleado	Gasificación con CO ₂ en horno tubular
Peso aproximado de muestra inicial (g)	1

Tabla AV.6. Resultados del burnoff de carbón activado con CO₂ a 900°C

Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Peso de navicilla (g)	Peso de carbón (g)	Peso final (g)	Burn-off (%)
0	900	-	-	-	0,0
1	900	8,8214	9,8236	9,506	31,7
2	900	8,8209	9,8213	9,3276	49,4
3	900	9,0127	10,0132	9,2981	71,5
3,25	900	8,8244	9,8261	9,0301	79,5
3,5	900	9,0133	10,0134	9,1534	86,0

Tabla AV.7. Resultados del índice de yodo de carbón activado con CO₂ a 900°C

Tiempo (h)	Peso de carbón (g)	Volumen gastado (mL)	N°I ₂ (mg/g)
0	-	-	4
1	0,5011	2,9	461
2	0,3751	2,2	697
3	0,2503	3,6	817
3,25	0,1992	2,4	906
3,5	0,1002	0,9	1036

Ficha técnica # V.4

Tipo de muestras: Carbón de llanta pirolizado proveniente de ensayo piloto

Tipo de ensayos: Activación física con CO₂ y H₂O a escala de piloto

Objetivo: Determinar el tiempo de residencia en ensayos piloto

Tabla AV.8. Hoja de datos ensayo piloto de activación física de carbón pirolizado de llanta en el horno Nichols

Obs.	Temperatura (°C)	Hora	t (min)	Caudal de aire ΔPa (mmH ₂ O)	Caudal de gas ΔPg (mmH ₂ O)	λ	Agitador (RPM)
1	20	8h00	-	50	25	1,15	4
2	910	8h00	-	15	12	1,15	4
3	930	12h00	-	30	23	0,94	4
4	950	13h00	-	30	23	0,94	4
5	918	14h38	0	30	23	0,94	4
6	901	15h09	31	20	15	0,94	4
7	890	15h39	60	35	27	0,94	4
8	898	16h09	90	30	23	0,94	4
9	894	16h39	120	30	23	0,94	4
10	905	17h09	150	35	27	0,94	4
11	900	17h39	180	20	15	0,94	4

Observaciones	
1	Encendido del horno 11/12/12
2	Control temperatura 12/12/12
3	Cambio de atmósfera
4	Control temperatura
5	Carga 1 kg de carbón pirolizado
6	Control de temperatura
7	Toma de Muestra
8	Control de temperatura
9	Toma de Muestra
10	Control de temperatura
11	Toma de Muestra y apagado

Tabla AV.8. Hoja de datos ensayo piloto de activación física de carbón pirolizado de llanta en el horno Nichols (**continuación...**)

Obs.	Temperatura (°C)	Hora	t (min)	Caudal de aire ΔPa (mmH ₂ O)	Caudal de gas ΔPg (mmH ₂ O)	λ	Agitador (RPM)
12	910	18h09	210	20	15	0,94	4
13	860	18h39	240	35	27	0,94	4
14	900	19h09	270	35	27	0,94	4
15	910	19h39	300	35	27	0,94	4
16	910	20h09	330	35	27	0,94	4
17	910	20h39	360	35	27	0,94	4
18	867	21h09	390	35	27	0,94	4
19	850	21h39	420	20	15	0,94	4
20	856	22h09	450	20	15	0,94	4
21	800	22h39	480	20	15	0,94	4
22	820	23h09	510	20	15	0,94	4

Observaciones	
12	Toma de Muestra
13	Control de temperatura
14	Toma de Muestra
15	Control de temperatura
16	Toma de Muestra
17	Control de temperatura
18	Toma de Muestra
19	Control de temperatura
20	Toma de Muestra
21	Control de temperatura
22	Toma de Muestra y apagado

Ficha técnica # V.5

Tipo de muestras: Carbón de llanta pirolizado proveniente de ensayo piloto

Tipo de ensayos: Activación física con CO₂ a escala de laboratorio

Objetivo: Determinar la gasificación y el índice de yodo de carbón activado a 900 °C

Tabla AV.9. Condiciones de trabajo para ensayo de activación física a escala de laboratorio T=900 °C

Temperatura de activación: (°C)	900
Método empleado	Gasificación con CO ₂ y H ₂ O en horno Nichols Herrshoff
Peso aproximado de muestra inicial (kg)	1

Tabla AV.10. Resultados del índice de yodo de carbón activado con CO₂ a 900°C

Tiempo (h)	Peso de carbón (g)	Volumen gastado (mL)	Tabla de N°I ₂	N°I ₂ (mg/g)
0		-		4
2	0,7509	4,3	4	239
3	0,7503	3,8	4	263
4	0,7521	3,3	4	287
5	0,7502	2,7	4	317
6	0,5003	4,2	3	367
7	0,5004	3,5	3	415
8	0,4998	2,5	3	493
9	0,5005	2,2	3	523

ANEXO VI
FICHA TÉCNICA DEL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS
CINÉTICOS DE ACTIVACIÓN FÍSICA CON CO₂

Ficha técnica # VI.1

Objetivo: Determinar los parámetros cinéticos de activación física con CO₂.

Tabla AVI.1. Datos obtenidos para la determinación de los parámetros cinéticos de activación física con CO₂ a 850 °C

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Burn-off (%)	X _b	(1-X _b)	ln (1-X _b)
850	0	0,0	0	1	0
	3	38,1	0,57	0,43	-0,84
	4	45,9	0,68	0,32	-1,15
	5	57,6	0,86	0,14	-1,96
	6	67,1	1		
Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Burn-off (%)	X _b	(1-X _b)	ln(1-X _b)
900	0	0,0	0	1	0
	1	31,7	0,37	0,63	-0,46
	2	49,4	0,57	0,43	-0,85
	3	71,5	0,83	0,17	-1,77
	3,25	79,5	0,92	0,076	-2,58
	3,5	86,0	1		

Se graficó el $\ln (1-X_b)$ en función del tiempo como se muestra en la Figura 3.28, posteriormente se realizó la linealización y se obtuvo el valor de la constante cinética a partir de la pendiente de la curva empleado la ecuación [1.22]. De igual forma se procedió para la temperatura de 900 °C.

ANEXO VII

FICHA TÉCNICA DE LOS ENSAYOS DE ÍNDICE DE AZUL DE METILENO

Ficha técnica # VII.1

Tipo de muestras: Carbón activado en polvo de ensayo piloto

Tipo de ensayos: Caracterización del carbón activado producido a escala piloto

Objetivo: Determinar el índice de azul de metileno del carbón activado producido a escala piloto

A partir de los datos obtenidos de la Tabla AVII.1 se realizó la curva de calibración mostrada en la Figura AVII.1

Tabla AVII.1. Determinación de la curva de calibración de la absorbancia para la determinación del índice de azul de metileno para carbón activado

Dilución	Equivalentes de azul de metileno (g de azul de metileno/g de carbón activado)	Absorbancia
1:600	25 g/100 g	0,07
1:300	20 g/100 g	0,12
1:150	10 g/100 g	0,3
1:120	5 g/100 g	0,35

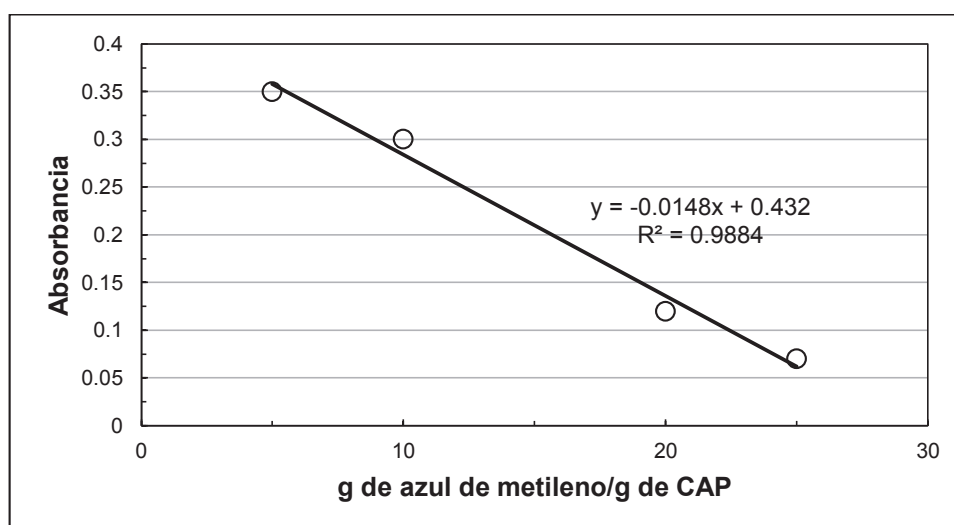


Figura AVII.1. Curva de calibración de la absorbancia para la determinación del índice de azul de metileno para carbón activado

Ficha técnica # VII.2

Tipo de muestras: Carbón activado en polvo de ensayo piloto

Tipo de ensayos: Caracterización del carbón activado producido a escala piloto

Objetivo: Determinar el índice de decoloración de azúcar del carbón activado producido a escala piloto

Tabla AVII.2. Determinación del índice de decoloración de azúcar del carbón activado producido a escala piloto en el horno Nichols

Absorbancia	$\lambda = 430$ nm	$\lambda = 710$ nm	UBR
Solución estándar 60 °Brix	0,15	0,06	194,18
Carbón pirolizado	0,14	0,8	192,28
Darco S51	0,02	0,01	25,88
CAP piloto	0,05	0,02	64,72

ANEXO VIII

EJEMPLO DE CÁLCULO PARA EL DISEÑO DE LA PLANTA Y DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS PRINCIPALES

Balance de masa y energía de la planta productora de carbón activado en polvo (CAP).

Cálculo del flujo de llantas trituradas requerida

Se definió una producción mensual de 10 toneladas de CAP, el horno debe trabajar en una jornada de 24 h durante todo el año, durante este tiempo siempre debe estar encendido para conservar en buen estado su refractario. Se estima un paro anual para el mantenimiento del refractario de las paredes del horno.

$$\dot{m}_{CAP} = 10 \frac{t}{mes} \times \frac{1 mes}{30,41 días} \times \frac{1 día}{24 h} \times \frac{1000 kg}{1 t} = 13,70 kg/h$$

Tomando en cuenta la pérdida de peso del carbón pirolizado producto de la gasificación en el proceso de activación, y la fracción de carbón presente en los neumáticos se tiene:

$$burnoff_{piloto} = 39,3\%$$

$$fracción\ de\ carbón = 33\%$$

$$\dot{m}_{caucho} = 13,7 \frac{kg}{h} \times \frac{1}{1-0,607} \times \frac{1}{0,33} = 69,38 kg/h$$

A partir del balance de masa en el horno se calculó el flujo de material volatilizado producto de la pirólisis y activación de los NFU's.

$$\dot{m}_{piro-gas} = 69,38 \frac{kg\ caucho}{h} \times \frac{0,66kg\ pirogas}{kg\ de\ caucho} = 46,48 kg/h$$

$$\dot{m}_{carbón\ gasificado} = \dot{m}_{caucho} \times fracción\ de\ carbón - \dot{m}_{CAP} = 9,01 kg/h$$

$$\dot{m}_{material\ volátil} = \dot{m}_{piro-gas} + \dot{m}_{carbón\ gasificado} = 55,49 kg/h$$

Cálculo del combustible requerido para la pirólisis y activación de los NFU's

Basándose en un balance de masa y energía realizado en el horno rotatorio como se muestra en la



Figura AVIII.1. Diagrama de bloques del horno rotatorio

El cálculo del flujo del aire requerido para combustionar el GLP y producir una atmósfera reductora $\lambda=0,94$ es:

La composición del GLP es de 60% propano y 40 % butano, a continuación se describen las ecuaciones de combustión completa del GLP:



Cálculo del aire total requerido.

Sean x los kg de GLP necesario para sostener el proceso de pirólisis y activación:

Para el propano se tiene:

$$O_{2\text{estequiométrico}} = x \text{ kg de GLP} \times \frac{1 \text{ kmol GLP}}{49,6 \text{ kg GLP}} \times \frac{0,6 \text{ kmol } C_3H_8}{1 \text{ kmol GLP}} \times \frac{5 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol } C_3H_8}$$

$$O_{2\text{estequiométrico}} = 0,0604x \text{ kmol } O_2$$

Y para el butano:

$$O_{2\text{estequiométrico}} = x \text{ kg de GLP} \times \frac{1 \text{ kmol GLP}}{49,6 \text{ kg GLP}} \times \frac{0,4 \text{ kmol } C_4H_{10}}{1 \text{ kmol de GLP}} \times \frac{\frac{13}{2} \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol } C_4H_{10}}$$

$$O_{2\text{estequiométrico}} = 0,0524x \text{ kmol } O_2$$

El aire estequiométrico requerido es:

$$O_{2\text{estequiométrico total}} = 0,1128x \text{ kmol } O_2$$

$$\text{aire}_{\text{estequiométrico}} = 0,1128x \text{ kmol } O_2 \times \frac{1 \text{ kmol de aire}}{0,21 \text{ kmol } O_2} \times \frac{28,84 \text{ kg aire}}{1 \text{ kmol de aire}}$$

$$\text{aire}_{\text{estequiométrico}} = 15,49x \text{ kg aire/kg de GLP.}$$

$$\lambda = \frac{\text{aire}_{\text{requerido}}}{\text{aire}_{\text{estequiométrico}}} \rightarrow \text{aire}_{\text{requerido}} = \lambda \times \text{aire}_{\text{estequiométrico}}$$

$$\text{aire}_{\text{requerido}} = 0,94 \times 15,49x = 14,56x \text{ kg de aire/kg de GLP.}$$

Balance general de energía:

$$\{\text{entra}\} - \{\text{sale}\} + \{\text{genera}\} - \{\text{consume}\} = \{\text{acumula}\}$$

No existe acumulación ni generación de energía por tanto se tiene:

$$\{\text{entra}\} - \{\text{sale}\} - \{\text{consume}\} = 0$$

$$\dot{Q}_{\text{comb}} = \dot{Q}_{\text{llantas}} + \dot{Q}_{\text{rx_pirólisis}} + \dot{Q}_{\text{rx_activación}} + \dot{Q}_{\text{gas_comb}} + \dot{Q}_{\text{gas_pirólisis}} + \dot{Q}_{\text{gas_activación}}$$

Donde el poder calórico del GLP es 10 830 kcal/kg (Repsol, 2006, p. 4)

$$\dot{Q}_{comb} = Pc \times \dot{m}_{comb} = x \text{ kg de GLP/h} \times 10\,830 \frac{\text{kcal}}{\text{kg GLP}} \times 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}}$$

$$\dot{Q}_{comb} = 45\,269,4 \times \frac{\text{kJ}}{\text{kg GLP h}}$$

$$\dot{Q}_{llantas} = \dot{m}_{llantas} \times cp_{llantas} \times \Delta T = 69,4 \text{ kg de llanta} \times 1,417 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \times (900-20)^\circ\text{C}$$

$$\dot{Q}_{llantas} = 86\,693,36 \text{ kJ/h}$$

$$\dot{Q}_{rx \text{ pirolisis}} = \Delta H_{pirolisis} \times \dot{m}_{llantas} = 713 \text{ kJ/kg} \times 69,4 \text{ kg de llanta}$$

$$\dot{Q}_{rx \text{ pirolisis}} = 49\,465,72 \text{ kJ/h}$$

$$\dot{Q}_{gases_comb} = \dot{m}_{gases_comb} \times cp_{gases_comb} \times \Delta T$$

Donde:

$$\dot{m}_{gases_comb} = x(14,56+1)$$

$$\dot{Q}_{gases_comb} = x(14,56+1) \times 1,17 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \times (900-20)^\circ\text{C} = 15\,964,34x \text{ kJ/kg GLP h}$$

Para el cálculo del calor de reacción de la activación física con CO₂ y H₂O se consideró las siguientes ecuaciones:



Es importante mencionar que el 80% del carbón producido en la pirólisis reacciona según la ecuación [AVIII.3] y el 20% según la ecuación [AVIII.4] (Kunii et al., 2008, p. 37).

$$\dot{Q}_{rx \text{ H}_2\text{O}} = \Delta H_{rx \text{ H}_2\text{O}} \times 0,8 \dot{m}_{\text{carbón pirolizado}} = 18,32 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 117\,000 \frac{\text{KJ}}{\text{kmol}} \times 12 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 178\,576,11 \text{ KJ/h}$$

$$\dot{Q}_{rx \text{ CO}_2} = \Delta H_{rx \text{ CO}_2} \times 0,2 \dot{m}_{\text{carbón pirolizado}} = 4,58 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 159\,000 \frac{\text{KJ}}{\text{kmol}} \times 12 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} = 60\,670,09 \text{ KJ/h}$$

$$\dot{Q}_{rx \text{ activación}} = 2\,227\,229,51 \text{ KJ/h}$$

Reemplazando todos los flujos de calor en la ecuación del balance general ecuación [3.4] se tiene:

$$\therefore x = 16,95 \text{ kg GLP /h}$$

$$\dot{m}_{\text{gases_comb}} = x(14,56+1) = 262,76 \text{ kg gases/h}$$

Dimensionamiento de equipos de Reducción de tamaño y clasificación

Definición de la capacidad de los equipos de trituración

Para el área de trituración se consideró una jornada laboral de 8 h/día; para el cálculo del flujo de neumáticos se tomó en cuenta el peso promedio de un neumático de automóvil del ANEXO I y el contenido metálico presente:

$$\dot{m}_{\text{llantas}} = 138,75 \frac{\text{kg}}{\text{h}_{\text{horno}}} \times \frac{24 \text{ h}_{\text{horno}}}{1 \text{ día}} \times \frac{1 \text{ día}}{8 \text{ h}_{\text{trituración}}} \times \frac{1}{1-0,15} = 489,8 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_{\text{llantas}} = 489,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{1 \text{ llanta}}{5,8 \text{ kg}} = 84,5 \text{ NFU's/h} \cong 85 \text{ NFU's/h}$$

La Figura AVIII.2 muestra el diagrama del proceso de reducción de tamaño y clasificación de los NFU's

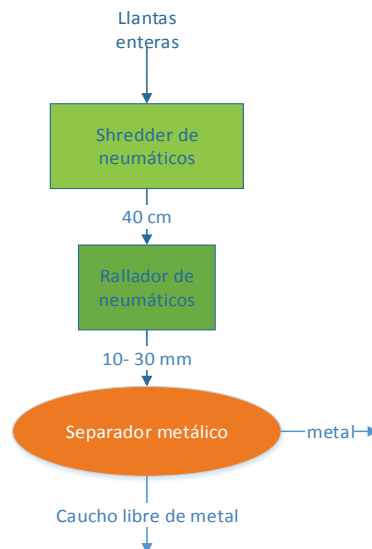


Figura AVIII.2. Diagrama de bloques del proceso de trituración y clasificación de tamaño de NFU's

Para la primera etapa se considera un troceador de neumáticos o shredder, el cual se alimenta alrededor de 85 neumáticos/h los cuales son troceados hasta obtener

chips de 3 pulgadas. A este tamaño de partícula no se encuentra liberado el metal contenido en las llantas para lo cual se propone un segundo proceso de trituración donde se obtenga un producto de tamaño nominal entre 10-30 mm. Con el metal ya liberado se pasa el material a través de una banda magnética que extrae el metal. La cantidad de metal generado se describe a continuación:

$$\dot{m}_{metal} = 489,8 \frac{kg}{h} \times 0,15 = 73,47 \frac{kg \text{ de acero}}{h}$$

$$\dot{m}_{caucho \text{ libre de metal}} = 489,8 \frac{kg}{h} \times 0,85 = 416,33 \frac{kg \text{ de caucho libre de acero}}{h}$$

Se considera una pila stock previa a la alimentación al horno rotatorio, debido que la zona de trituración trabaja 8 h/día, generando un flujo de caucho superior al requerido por el horno.

Cálculo de las dimensiones del horno rotatorio

Empleando la ecuación [2.9], una relación inicial D/L= 1/14 y el tiempo de residencia de 540 min obtenido experimentalmente se calculó el diámetro interno y la longitud iniciales.

w_s : 1,16 kg/min

t:570 min

L:14 m

gr:9 %

ρ :431 kg/m³

N:3 RPM

$$D = \sqrt{\frac{1,16 \times 3 \times 540}{14 \times 0,09 \times \pi \times 431}} = 1,078 \text{ m}$$

Empleando la ecuación [2.10] se recalculó el tiempo de residencia para las dimensiones obtenidas.

w_s : 1,16 kg/min

t :570 min

L :14 m

gr :9 %

ρ :431 kg/m³

Θ :38,2 °

p :5 %

N :3 RPM

F :2

$$t^3 = \frac{1,77 \times 14^3 \times 0,09 \times \pi \times 431 \times 38,2}{0,05^2 \times 1,6 \times 1,16 \times 4 \times 3^2} = 930,56 \text{ min}$$

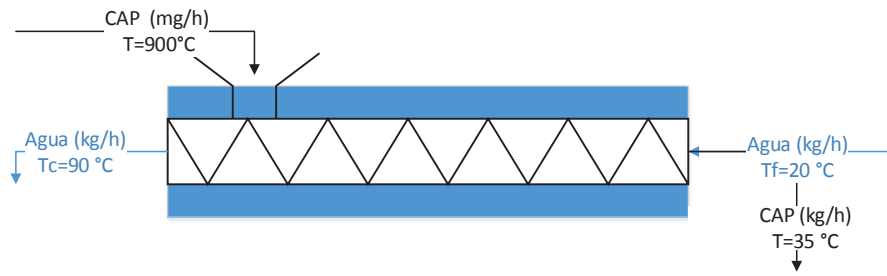
Este proceso se repitió con la nueva relación obtenida de $D/L=1/8$, hasta encontrar la convergencia que permitió determinar las dimensiones del horno que arrojen un tiempo de residencia próximo al obtenido en los ensayos piloto las cuales se encuentran en la Tabla AVIII.1.

Tabla AVIII.1. Dimensiones del horno rotatorio

Parámetro	Valor	Unidades
Díámetro interno	1,3	m
Longitud	13,5	m
L/D	1/9	-
Tiempo de residencia	545,31	min

Dimensionamiento de la cámara de enfriamiento

Para el dimensionamiento de la cámara de enfriamiento se asumió que la temperatura del agua de salida es de 90 °C. También se asumió que la eficiencia debido a la gran transferencia de calor es del 80 %, en un arreglo en contracorriente.



Se realizó un balance de masa y energía:

$$\{entra\} - \{sale\} + \{genera\} - \{consume\} = \{acumula\}$$

No existe acumulación, consumo ni generación de energía por tanto se tiene:

$$\{entra\} - \{sale\} = 0$$

$$\dot{Q}_{perdido} = -\dot{Q}_{ganado} \times \varepsilon \quad [\text{AVIII.5}]$$

$$\dot{Q}_{perdido} = \dot{m}_{CAP} \times c_{p_{CAP}} \times \Delta T = 21384,7 \text{ KJ/h}$$

$$\dot{Q}_{ganado} = \dot{m}_{H_2O} \times c_{p_{H_2O}} \times \Delta T$$

$$\therefore \dot{m}_{H_2O} = 121,8 \text{ kg/h}$$

Una vez que se obtuvo el flujo del agua de enfriamiento se calculó el área necesaria para el intercambiador a partir de la ecuación [AVIII.6].

$$\dot{Q}_{perdido} = U \times A \times LMTD \quad [\text{AVIII.6}]$$

$$LMTD = \frac{(\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\ln \left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} \right)}$$

$$LMTD = 199,3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$A = 7,15 \text{ m}^2$$

$$A = L \times \pi \times D \quad [\text{AVIII.7}]$$

Cálculo del diámetro y la longitud del tornillo

Se calculó el área de relleno y la velocidad de desplazamiento en función de las ecuaciones [AVIII.8] y [AVIII.9].

$$s = \lambda \times \frac{\pi D^2}{4} \quad [\text{AVIII.8}]$$

El valor de los factores de carga se expresa en la Tabla AVIII.2.

Tabla AVIII.2. Factor para el tipo de carga

Tipo de carga	λ
Pesada y abrasiva	0,125
Pesada poco abrasiva	0,25
Ligera poco abrasiva	0,32
Ligera no abrasiva	0,4

$$v = \frac{t \times n}{60} \quad [\text{AVIII.9}]$$

Donde:

λ : Factor para el tipo de carga

D: Diámetro del tornillo (m)

t: paso del tornillo (m) $0,5D < t < D$

n: velocidad de giro (RPM)

La ecuación [AVIII.10] permite calcular el flujo de material.

$$Q = 3600 \times s \times v \times \rho_{CAP} \quad [\text{AVIII.10}]$$

Reemplazando las ecuaciones [AVIII.8][AVIII.9] en la ecuación [AVIII.10], se determinó la ecuación para calcular el diámetro del tornillo

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \times 60 \times 0,5 \times Q}{3600 \times n \times \lambda \times \pi \times \rho_{CAP}}} \quad [\text{AVIII.11}]$$

Donde:

$\rho_{CAP} = 531 \text{ kg/m}^3$

$Q = 13,78 \text{ kg/h}$

$n = 0,1 \text{ RPM}$

$$\lambda=0,32$$

$$D=0,19 \text{ m}$$

Reemplazado el diámetro en la ecuación [AVIII.11] se calculó la longitud del tornillo

$$L=11,9 \text{ m}$$

Cálculo de la potencia requerida.

$$P=P_H + P_N \quad \text{[AVIII.12]}$$

Donde:

P_H :Potencia necesaria para el desplazamiento horizontal del material (kW)

P_N :Potencia para el acondicionamiento del tornillo vacío (kW)

$$P_H=C_0 \times \frac{QL}{367} \quad \text{[AVIII.13]}$$

Tabla AVIII.3. Factor empírico del material

Material	c_0 Empírico
Harina, serrín, productos granulosos	1,2
Turba, sosa, polvo de carbón	1,6
Antracita, carbón, sal de roca	2,5
Yeso, arcilla seca, tierra fina, cemento, cal, arena	4

$$P_N=\frac{DL}{20} \quad \text{[AVIII.14]}$$

$$P_H=1,6 \times \frac{13,89 \times 11,9}{367} = 1,33 \text{ kW}$$

$$P_N=\frac{0,41 \times 11,9}{20} = 0,224 \text{ kW}$$

$$P=1,554 \text{ kW}$$

Dimensionamiento de la cámara de postcombustión

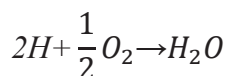
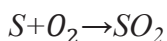
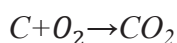
La cámara de postcombustión recibe los gases provenientes del horno, cuya composición esta en la Tabla 3.23. En función de esta composición se calculó la cantidad de aire requerido para su combustión completa empleando las reacciones que se encuentran tabuladas en la Tabla 3.27. A continuación se presenta un ejemplo de cálculo para el alquitrán y para el CO.

Tabla AVIII.4. Composición elemental del alquitrán de llantas

Elemento	Porcentaje en peso (%)
C	85,6
H	10,1
N	0,4
S	1,4
O	2,5
Total	100

(de Marco Rodríguez et al., 2001, p. 15)

En función de esta composición dada para el alquitrán se estimó la producción de gases de combustión con un exceso de aire del 30 %.



Haciendo uso de estas reacciones estequiométricas se determinó los gases generados por la combustión del alquitrán.

$$O_{2\text{estequiométrico}} = 36,08 \text{ kg de alquitrán} \times \frac{0,85 \text{ kg C}}{1 \text{ kg de Alquitrán}} \times \frac{1 \text{ kmol de C}}{12 \text{ kg C}} \times \frac{1 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol C}}$$

$$O_{2\text{estequiométrico}} = 82,35 \text{ kg/h de } O_2$$

$$O_{2\text{estequiométrico}} = 3,64 \text{ kg de alquitrán} \times \frac{0,1 \text{ kg H}}{1 \text{ kg de Alquitrán}} \times \frac{1 \text{ kmol de H}}{1 \text{ kg H}} \times \frac{1/2 \text{ kmol } O_2}{2 \text{ kmol C}}$$

$$O_2\text{estequiométrico} = 29,15 \text{ kg/h de } O_2$$

$$O_2\text{estequiométrico} = 0,51 \text{ kg de alquitrán} \times \frac{0,014 \text{ kg S}}{1 \text{ kg de Alquitrán}} \times \frac{1 \text{ kmol de S}}{16 \text{ kg S}} \times \frac{1 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol S}}$$

$$O_2\text{estequiométrico} = 0,51 \text{ kg/h de } O_2$$

$$O_2\text{estequiométrico} = 33,86 \text{ kg de CO} \times \frac{1 \text{ kmol de CO}}{28 \text{ kg CO}} \times \frac{1 \text{ kmol } O_2}{1 \text{ kmol CO}} \times \frac{32 \text{ kg } O_2}{\text{kmol}}$$

$$O_2\text{estequiométrico} = 19,85 \text{ kg/h de } O_2$$

De igual forma se procedió con todos los componentes que se combustionan y se calculó el oxígeno estequiométrico total y el aire en exceso requerido.

$$O_2\text{estequiométrico total} = 178,55 \text{ kg/h de } O_2$$

$$O_2\text{en exceso} = 232,11 \text{ kg/h de } O_2$$

$$\text{aire } 30 \% \text{ en exceso} = 996,19 \text{ kg/h de } O_2$$

En función de la reacciones de combustión se calculó de igual forma los productos generados los mismo que se encuentra en la Tabla 3.28, con este flujo se calculó el volumen total de gases producidos. En base a este volumen y empleado un tiempo de residencia de 3 s se diseñó el volumen de la cámara de postcombustión.

$$\dot{m}_{\text{gases postcombustión}} = 1337,06 \text{ kg/h de gases}$$

$$\dot{V}_{\text{gases postcombustión}} = \frac{\dot{m}_{\text{gases postcombustión}} \times R \times T}{PM_{\text{gases postcombustión}} \times P} = 6210,42 \text{ m}^3/\text{h de gases}$$

$$V_{\text{cámara}} = \dot{V}_{\text{gases postcombustión}} \times t_{\text{residencia}} = 5,2 \text{ m}^3$$

Dimensionamiento del caldero

De acuerdo con el piloto de activación se trabajó con 5 kg/h de vapor, un flujo promedio de GLP de 28,33 mm H₂O y un flujo promedio de aire de 21,67 mm H₂O fueron empleados.

$$\Delta P_{\text{aire}} = 28,33 \text{ mmH}_2\text{O} \rightarrow \dot{V}_{\text{aire}} = 1048,9 \frac{\text{ft}^3}{\text{h}} \text{ a } 60 \text{ } ^\circ\text{F} \wedge 1 \text{ atm}$$

$$\dot{m}_{aire} = 36193,91 \text{ g/h}$$

$$\Delta P_{GLP} = 21,67 \text{ mmH}_2\text{O} \rightarrow \dot{V}_{GLP} = 41,4 \frac{\text{ft}^3}{\text{h}} \text{ a } 60 \text{ }^\circ\text{F} \wedge 1 \text{ atm}$$

$$\dot{m}_{GLP} = 2456,68 \text{ g/h}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 5 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 5000 \text{ g H}_2\text{O/h}$$

Considerando un burn-off del 39,3 % para la activación a escala piloto y una masa inicial de 1 kg de carbón se calculó las moles de gases de activación producidas, sabiendo que los gases de activación generados son CO e H₂ se tiene:

$$\dot{m}_{gases AC} = 1000 \text{ g} \times (0,393) = 392,35 \text{ g gases AC/h}$$

Sumando todas las corrientes se tiene:

$$\dot{m}_{total} = \dot{m}_{aire} + \dot{m}_{GLP} + \dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{gases AC} = 44043,95 \text{ g totales/h}$$

$$W/W_{H_2O} = 11,35\%$$

$$\dot{m}_{v_{sat}} = \frac{\%H_2O}{1 - \%H_2O} \times \dot{m}_{gases} = 21,91 \text{ kg/h}$$

Cálculo de la temperatura de salida de los gases de postcombustión

$$m_{gases} c_{p_{gases}} (T_{eg} - T_{sg}) = m_w c_{p_w} (T_{sat} - T_{ew}) + m_w \lambda_w + m_v c_{p_{vsobre}} (T_{vsobre} - T_{sat}) \quad [\text{AVIII.15}]$$

Despejando la temperatura de salida de los gases de combustión y estimando que solo se va a producir la cantidad de vapor requerida en el proceso de activación se empleó un método iterativo hasta que la temperatura supuesta converja con la calculada a continuación en la Tabla AVIII.5.

Tabla AVIII.5. Cálculo de la temperatura de salida de los gases del caldero

PRIMERA ITERACIÓN			
PARÁMETRO	SÍMBOLO	VALOR	UNIDADES
Masa de vapor requerido	m_v	21,91	kg/h
Temperatura de saturación	T_sat	120	°C
Calor latente de evaporación a T_sat	λ_w	2201,93	kJ/kg
Capacidad calorífica del vapor sobrecalentado	cp_v sobre	2,125	KJ/kg°C
Temperatura del vapor sobresaturado	T_v sobre	300	°C
Temperatura de gases de combustión	T_ge	1630	°C
Temperatura de salida de gases	T_gs	25	°C
Temperatura media de gases	T_med	827,5	°C
Flujo de gases de la cámara de postcombustión	m_gases	1337,1	kg/h
Eficiencia de caldero	η_caldero	60,00%	%
Flujo de calor ganado en el caldero	Q_caldero	33967,78	KJ
Temperatura de salida de gases	T_gs1	1607,9	°C
SEGUNDA ITERACIÓN			
Temperatura media de gases	T_med	1618,9	°C
Temperatura de salida de gases	T_gs2	1606,66	°C
TERCERA ITERACIÓN			
Temperatura media de gases	T_med	1618,3	°C
Temperatura de salida de gases	T_gs3	1606,67	°C

Se observó que el gradiente de temperatura de los gases producido en el caldero es demasiado pequeño y que se está desaprovechando energía además, la temperatura máxima de operación del Venturi se estima en 300 °C por lo cual se decidió diseñar el caldero con una producción de vapor hasta esa temperatura.

$$m_w = \frac{m_{gases} cp_{gases} (T_{eg} - T_{sg})}{(cp_w (T_{sat} - T_{ew}) + \lambda_w + cp_{vsobre} (T_{vsobre} - T_{sat}))}$$

$$m_w = 641,1 \text{ kg/h vapor sobrecalentado}$$

$$m_{wrequerido} = 21,91 \text{ kg/h vapor sobrecalentado}$$

$$m_{wgeneración} = 619,11 \text{ kg/h vapor sobrecalentado}$$

Se sabe que 1 BHP es 15,35 kg a 100 °C vapor por tanto se definió una capacidad del caldero de 41 BHP que requiere para este diseño.

ANEXO IX
MODELO DE PRE-FACTIBILIDAD

Estado de Resultados

Ventas	Año	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
Ventas Anuales	0	420000,0	431340,0	442986,1	454946,8	467230,3	479845,6	492801,4	506107,1	519771,9	533805,8	
TOTAL VENTAS	0	420000,0	431340,0	442986,1	454946,8	467230,3	479845,6	492801,4	506107,1	519771,9	533805,8	
Costos de Ventas												
- Combustible	0	120049,0	123290,3	126619,2	130037,9	133548,9	137154,7	140857,9	144661,1	148566,9	152578,2	
- Energía Eléctrica	0	105881,6	105881,6	108740,5	111676,4	114691,7	117788,3	120968,6	124234,8	127589,1	131034,0	
- Materia Prima (llantas)	0	38852,31	39901,32	40978,66	42085,08	43221,38	44388,36	45586,84	46817,69	48081,76	49379,97	
- Sueldos y salarios operativos	0	46896,00	48162,19	49462,57	50798,06	52169,61	53578,19	55024,80	56510,47	58036,25	59603,23	
- Insumos	0	12186,50	12515,54	12853,45	13200,50	13556,91	13922,95	14298,87	14684,94	15081,43	15488,63	
- Embalaje	0	1200,00	1232,40	1265,67	1299,85	1334,94	1370,99	1408,00	1446,02	1485,06	1525,16	
TOTAL COSTO DE VENTAS	0	325065,5	333842,3	342856,0	352113,1	361620,1	371383,9	381411,3	391709,4	402285,5	413147,2	
Beneficio Bruto												
= Beneficio Bruto	0	94934,51	97497,74	100130,2	102833,7	105610,2	108461,7	111390,2	114397,7	117486,4	120658,5	
Gastos Administrativos y de Ventas												
- Gastos de Administración	0	6 000	6 162	6 328	6 499	6 675	6 855	7 040	7 230	7 425	7 626	
- Gastos de Ventas	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Total Gastos Administrativos y de Ventas	0	6 000	6 162	6 328	6 499	6 675	6 855	7 040	7 230	7 425	7 626	

Beneficios antes de Intereses, Impuestos y Depreciaciones												
	Año	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
=	EBITDA	0	88934,51	91335,74	93801,81	96334,46	98935,49	101606,7	104350,1	107167,6	110061,1	113032,7
Depreciaciones y Amortizaciones												
-	Depreciaciones	0	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00
-	Amortizaciones											
=	Total Depreciaciones y Amortizaciones	0	0	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00	53799,00
Beneficios antes de Intereses e Impuestos												
=	EBIT o BIT		35135,51	37536,74	40002,81	42535,46	45136,49	47807,75	50551,13	53368,58	56262,11	59233,76
Gastos Financieros												
-	Intereses Préstamos	0	79286,90	74731,53	69637,25	63940,32	57569,44	50444,89	42477,50	33567,58	23603,60	12460,89
Beneficios antes de Impuestos												
=	EBT o BAT	0	-44151,39	-37194,78	-29634,44	-21404,86	-12432,95	-2637,14	8073,62	19801,01	32658,50	46772,86
Impuestos												
-	Participación a Trabajadores	0	-6622,71	-5579,22	-4445,17	-3210,73	-1864,94	-395,57	1211,04	2970,15	4898,78	7015,93
-	Impuesto a la Renta	0	-8256,31	-6955,42	-5541,64	-4002,71	-2324,96	-493,15	1509,77	3702,79	6107,14	8746,53
Beneficio después de Impuestos												
=	Beneficio Neto	0	-29272,37	-24660,14	-19647,63	-14191,42	-8243,05	-1748,43	5352,81	13128,07	21652,59	31010,41
Requerimiento Capital de Trabajo												
	Año	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
Cálculo del Capital de Trabajo Necesario												
	Capital de Trabajo Anual	0	50 591	51 132	51 636	52 096	52 504	52 851	53 128	53 323	53 422	53 412

ANEXO X COTIZACIÓN DE EQUIPOS

Ficha técnica # X.1 Trituradora de neumáticos



Especificaciones:

Modelo	TSD 832
Precio FOB	\$ 10000
Motor	Eléctrico
Numero de motores	2
Potencia (kW)	7.5x2
Dimensiones de la cámara de corte LxW (mm)	804x460
Dimensiones del equipo LxWxH (mm)	2796x1256x2311
Peso del equipo (t)	2
Diámetro de la hoja (mm)	284
Capacidad (kg/h)	800-1000
Tamaño de partícula del producto (in)	3'' (chips)

Ficha técnica # X.2

Trituradora secundaria de neumáticos y separador de alambre



Especificaciones:

Modelo	TR1732
Precio FOB	\$ 15000
Motor	Eléctrico Siemens
Numero de motores	1
Potencia (kW)	75
Dimensiones del equipo LxWxH (mm)	1720x1730x2316
Peso del equipo (kg)	1850
Diámetro de la hoja (mm)	284
Capacidad (kg/h)	700-1000
Tamaño de partícula del producto	10-30 mm

Ficha técnica # X.3

Banda Magnética



Especificaciones:

Modelo	DCT-1000
Precio FOB	\$ 3500
Motor	Eléctrico
Numero de motores	1
Potencia (kW)	6+3
Dimensiones del equipo LxWxH (mm)	2810x1700x880
Peso del equipo (kg)	3380
Ancho de banda (mm)	1000
Velocidad de la banda (m/s)	>4,5