

Biocauchos que nacen en el mar

Texto: **Dr. Felix Carrasco**

Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Girona

Las algas verdes pueden ser utilizadas en la fabricación y caracterización de biocauchos para neumáticos, en los que se han utilizado como material de sustitución de la sílice amorfa (uno de los componentes que se utiliza actualmente en los procesos de fabricación de caucho para neumáticos). Hay que tener en cuenta que las algas verdes proliferan en grandes cantidades, siendo un problema medioambiental especialmente importante en el Mar Mediterráneo. El uso de estas algas presenta varias ventajas: por un lado, se lleva a cabo la valorización material de un residuo y, por otro, se consigue fabricar biocauchos más económicos. Se han fabricado 6 gomas con proporciones variables de algas (0, 5, 10, 20, 30 y 40 partes por cada 100 de caucho). Con el fin de estudiar la influencia de la incorporación de algas en el caucho, se han medido propiedades, tales como: propiedades físicas (densidad, viscosidad y dureza), pérdida de peso por abrasión, propagación de grietas, propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, elongación a rotura y resistencia al rasgado) así como aumento de temperatura por rodamiento. Los resultados obtenidos han sido protegidos mediante patente italiana, concedida en mayo de 2006. Se

ha demostrado que pueden incorporarse hasta 20 phr (partes de alga por 100 partes de caucho), como material de sustitución de la sílice amorfa, sin comprometer las prestaciones del biocaucho. Se trata de un proceso novedoso, puesto que no hay constancia de que se haya utilizado este material biológico (algas verdes *Ulva*) en la composición de los neumáticos.

Aplicaciones de los ulvanos

En los últimos 15 años se ha producido un importante problema de eutrofización del Mar Adriático, con la consecuente proliferación de algas mucilagénas. Tales algas están constituidas por una serie de especies afines, tales como: *Ulva armoricana*, *Ulva lactuca*, *Ulva rotundata* y *Ulva rígida*. La eutrofización debida a las algas no se limita al Mar Adriático, sino que se presenta en otras partes de Europa, incluida la Costa de Bretaña. Las algas *Ulva* contienen importantes cantidades de polisacáridos sulfatados, conocidos bajo el nombre de ulvano. Estos polisacáridos representan la mayor parte de

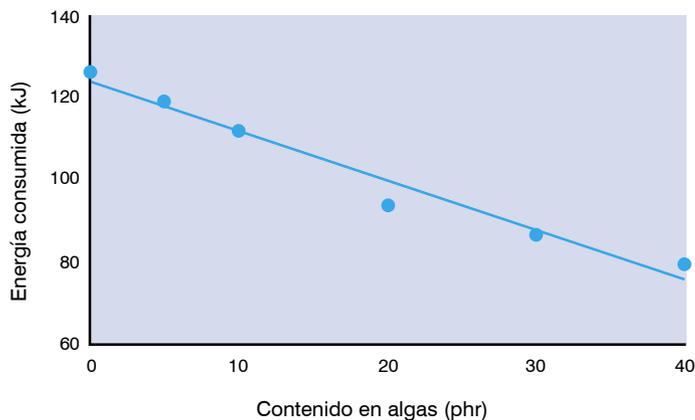
la estructura celular de las algas *Ulva* y tienen como misión controlar la estabilidad osmótica y mantener un ambiente celular adecuado. El ulvano es un polisacárido heterogéneo, cuya composición media es: glucosa (2.5% molar), galactosa (2.8%), xilosa (8.3%), ramnosa (51.1%) ácido glucurónico (20.0%) y ácido yodurónico (15.5%). La composición exacta depende tanto del tipo de alga como del período de su recogida. El ulvano ha encontrado ya varias aplicaciones, tanto en el ámbito farmacéutico como alimentario así como para la producción de biocombustibles (bioetanol, biobutanol y biodiésel). Su gran disponibilidad y su bajo costo hacen del ulvano un material ideal para nuevas aplicaciones, como, por ejemplo, para la fabricación de cauchos, como material de sustitución de la sílice amorfa o el negro de carbono, actualmente presentes en la composición de los neumáticos. Estas algas son biomásas renovables, lo que las hace idóneas para las tecnologías sostenibles. Además, la presencia de algas en el biocaucho contribuye a su biodegradabilidad (aunque sólo sea parcial frente a la biodegradabilidad quasi nula de los cauchos convencionales). Por otro lado, en el caso de que se proceda a la combustión del biocaucho, una vez terminada su vida útil, tal acción no contribuirá al aumento de las emisiones de dióxido de carbono, puesto que el carbono presente en las algas lo habían tomado de la atmósfera mediante fotosíntesis.

En 1839 Charles Goodyear descubrió el proceso de vulcanización al volcar por accidente azufre en una sartén que contenía látex. Esto provocó el curado (también llamado reticulación) del caucho al entrecruzarse las cadenas poliméricas del caucho mediante puentes de azufre. La vulcanización hace que el caucho crudo se vuelva más duro y sea más resistente tanto al calor como al frío, lo que lo hace más estable, duradero, más resistente al ataque químico y todo ello, sin perder su elasticidad.

Proceso de fabricación del biocaucho

Las materiales estudiados contienen caucho, sílice sintética amorfa (de 60 a 20 phr) (phr significa *part per hundred of rubber*: partes por cien de caucho), un agente de unión (silano 69), algas verdes (de 0 a 40 phr), un aceite plastificante, una cera parafínica, una resina (como agente adhesivo), óxido de cinc (activador de la vulcanización; que permite también alcanzar la densidad deseada). Téngase en cuenta que el contenido total de sílice y algas es de 60 phr. Todos estos ingredientes se alimentan a una mezcladora de

Figura 1: Energía consumida en la mezcla de caucho, algas y aditivos (antes de añadir los agentes de vulcanización) en función del contenido en algas.



laboratorio (capacidad nominal de 2 L), en donde se mezclan pasando entre dos cilindros en cuya superficie existe un relieve angular, que favorece la operación de mezcla. La temperatura es de alrededor 100-110°C y el tiempo de mezcla es de 30 s (sólo el caucho) + 3 min (todos los ingredientes). La velocidad de agitación de los cilindros es de 115 rpm. Se observa que la energía consumida para efectuar la mezcla disminuye, de forma lineal, a medida que aumenta la proporción de algas, tal como ilustra la **figura 1**. Un incremento de 10 phr de algas permite disminuir 12 kJ de energía consumida en la mezcla de los componentes del bio caucho. Este dato es muy importante desde el punto de vista industrial, porque significa que el consumo energético es menor en presencia de algas. Esta mezcla inicial se pasa a un sistema formador de hojas (se trata de dos cilindros de superficie lisa). La hoja de caucho obtenida se deja reposar, como mínimo, 2 horas, aunque en la práctica se suele dejar un día. A continuación, se reduce a trozos y se mezcla con los agentes de vulcanización: azufre (agente vulcanizador), ácido esteárico y óxido de cinc (activadores), 3 acelerantes de la vulcanización y un retardante. Se alimenta a la misma mezcladora de laboratorio con el objeto de mezclar uniformemente los diferentes componentes. En este caso, la energía absorbida es de 43.2 kJ, valor constante de 0 a 20 phr de alga, disminuyendo a 39.6 kJ (30 phr de alga) y a

32.4 kJ (40 phr de alga). La temperatura no debe de ser alta con el fin de no inducir ninguna vulcanización.

Ahora la velocidad de rotación es inferior a la de la primera etapa, siendo de aproximadamente 80 rpm, la temperatura también es más baja, del orden de 70°C y el tiempo de mezcla es de 2 min. Se introduce la mezcla en el formador de hojas, con lo cual se obtiene la mezcla final, de las cuales se conservan muestras para determinar ciertas propiedades de los bio cauchos crudos. Por fin, el bio caucho crudo pasa a los hornos de vulcanización, que operan con vapor de agua. Se llevan a cabo dos tipos de vulcanización: una a 151°C durante 30 min (se trata de la vulcanización estándar) y otra a 175°C durante 60 min (se trata de una extravulcanización). Estos dos tipos de vulcanización permiten producir diferentes tipos de neumáticos, según la aplicación a que se destinen (vehículos, camiones, tractores, etc.).

Caracterización de las algas verdes

El polvo de alga se ha obtenido en un molino de laboratorio, tras lo cual se procedió a su tamizado. La distribución granulométrica de las algas verdes se muestra en la **figura 2**. El tamaño varía entre 50 y 400 µm, siendo la moda de 200 µm (i.e. diámetro con mayor proporción de partículas). Puesto que interesa tener un diámetro de partícula pequeño para la utilización del alga como material de sustitución, se han rechazado las partículas con

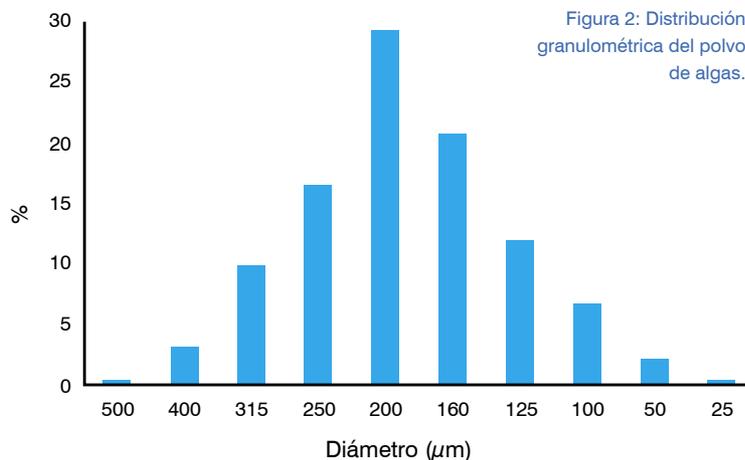


Figura 2: Distribución granulométrica del polvo de algas.

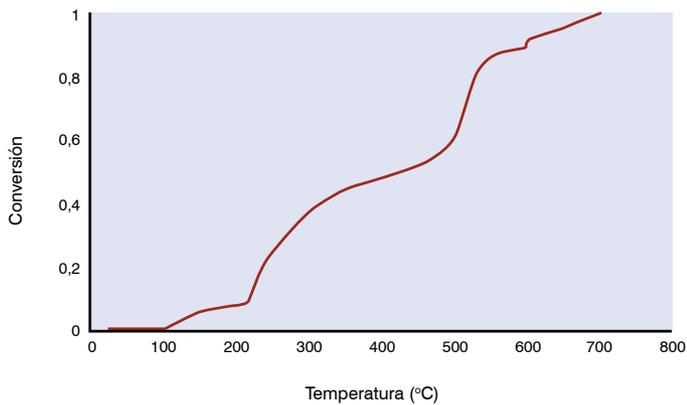


Figura 3: Variación de la conversión con la temperatura durante la descomposición térmica del polvo de algas (velocidad de calentamiento = 5°C/min).

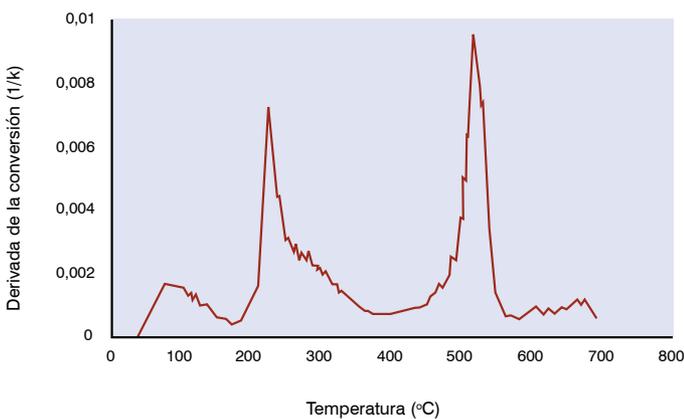


Figura 4: Variación de la derivada de la conversión con la temperatura durante la descomposición térmica del polvo de algas (velocidad de calentamiento = 5°C/min).

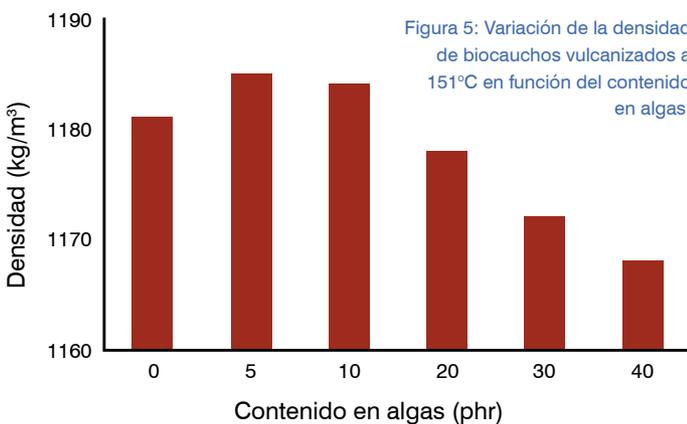


Figura 5: Variación de la densidad de biocauchos vulcanizados a 151°C en función del contenido en algas.

diámetro superior a 315 μm .

Puesto que las algas deben ser procesadas, para la fabricación de neumáticos, juntamente con el caucho y el resto de componentes a temperaturas de 151°C (vulcanización) o 175°C (extravulcanización), es importante saber cuál es su estabilidad térmica. Por este motivo, se han efectuado ensayos de análisis termogravimétrico, con flujo de aire, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Los resultados han mostrado que la humedad del polvo de alga es del 4% y el residuo mineral es del 48%. Puesto que la proporción de sustancias inorgánicas en algas de este tipo es del orden del 20%, esto significa que el alga, tal como se recoge del mar, contiene un 28% de arena y sales minerales presentes en el agua. De hecho se ha podido constatar la presencia de una importante cantidad de sílice mediante espectroscopía infrarroja. Otro banda observada corresponde al sulfato del ulvano (polisacárido presente en las algas que se encuentra sulfatado). El alga no se lavó para evitar costos adicionales de tratamiento. Además, la arena y las sales minerales pueden ejercer igualmente un efecto de refuerzo/relleno a la hora de fabricar el biocaucho. La **figura 3** ilustra la variación de la conversión con la temperatura, en donde se observan claramente tres zonas de descomposición térmica: 1) Ligeras descomposición del 10% entre 100 y 200°C, que corresponde a la eliminación de sustancias volátiles y pequeñas moléculas. 2) Degradación térmica en el intervalo 220-450°C. 3) Degradación térmica en el intervalo 450-560°C. La **figura 4** corrobora lo que acaba de enunciarse, mediante visualización de los picos (80, 223 y 516°C), que corresponden a la velocidad máxima de cada una de las tres reacciones de descomposición térmica. A partir de la curva de variación de la conversión con la temperatura, se pueden definir dos temperaturas: T_5 (temperatura a la cual se descompone el 5% de la materia orgánica) y T_{95} (temperatura a la cual se descompone el 95% de la materia orgánica). La estabilidad térmica del alga viene caracterizada por

la temperatura T_{5} , que es del orden de 140°C , próxima a la temperatura de vulcanización estándar. Por otro lado, T_{95} proporciona el valor de la temperatura a la cual la muestra se ha descompuesto en su casi totalidad, siendo de 670°C . Así pues, si la temperatura de estabilidad térmica de las algas es de 140°C , su estabilidad será mucho mayor una vez que las algas se encuentren dentro de la matriz de caucho, por lo que puede afirmarse que la estabilidad térmica del alga es suficiente para soportar las condiciones de temperatura del proceso de vulcanización.

Caracterización del biocaucho

Se han llevado a cabo los análisis que habitualmente se efectúan en las fábricas de neumáticos con el fin de conocer cómo afectan las diferentes proporciones de alga en el biocaucho sobre las propiedades físicas, mecánicas y térmicas del mismo.

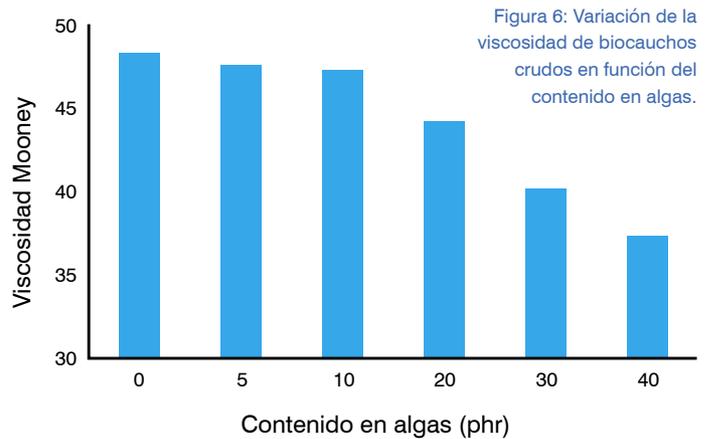
Densidad

Tanto la densidad como la dureza se han medido sólo para las muestras vulcanizadas a 151°C puesto que es ampliamente conocido en el sector industrial de los neumáticos que estas propiedades no varían apenas para muestras extravulcanizadas a 175°C . Como muestra la **figura 5**, la densidad aumenta ligeramente al añadir algas hasta 10 phr, lo que produce un material más compacto. Al añadir 20 phr, la densidad es tan sólo ligeramente inferior a la del caucho sin algas. A más altas proporciones de alga (30-40 phr), la densidad disminuye, dado que las algas son menos densas que la sílice.

Viscosidad

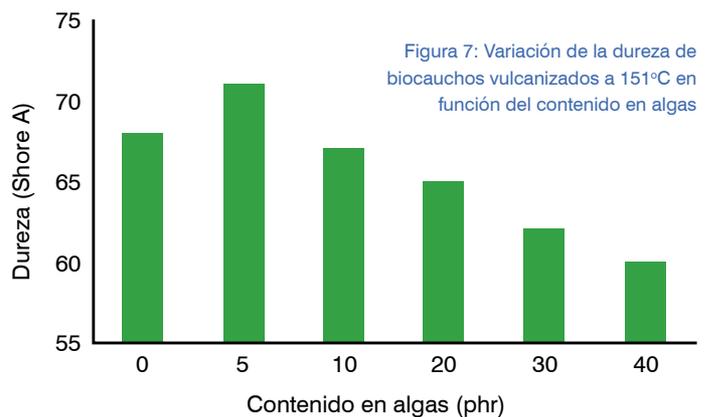
La viscosidad es una muy variable importante porque condiciona la procesabilidad del biocaucho. Cuanto menor es la viscosidad, mejor se procesa. La **figura 6** ilustra la influencia de la presencia de algas sobre la viscosidad. Hasta 10 phr de algas, la variación de la viscosidad es mínima. A partir de este valor, la

viscosidad va disminuyendo a medida que aumenta la proporción de algas. Esto significa que cuanto mayor sea el contenido en algas, mejor se procesa el biocaucho. Así pues, puede afirmarse que las algas poseen un efecto plastificante.



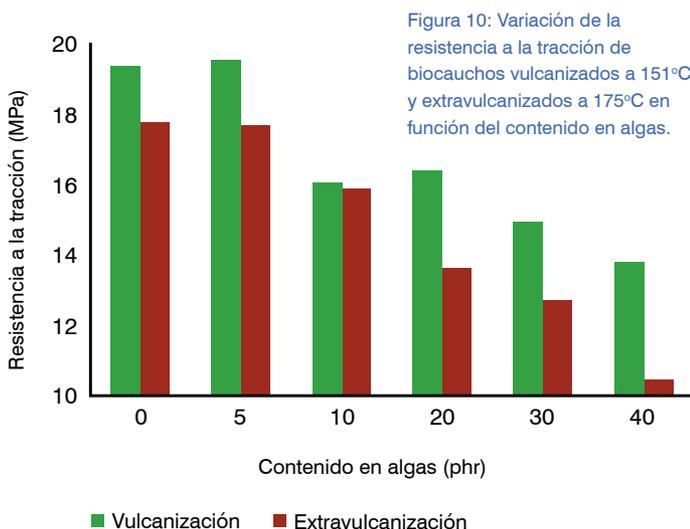
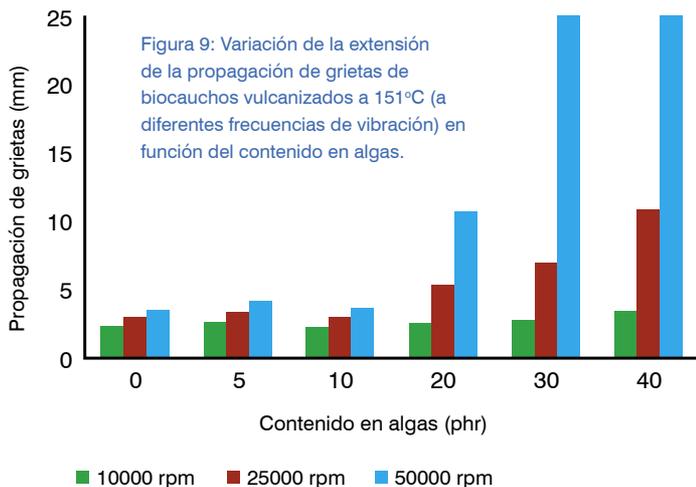
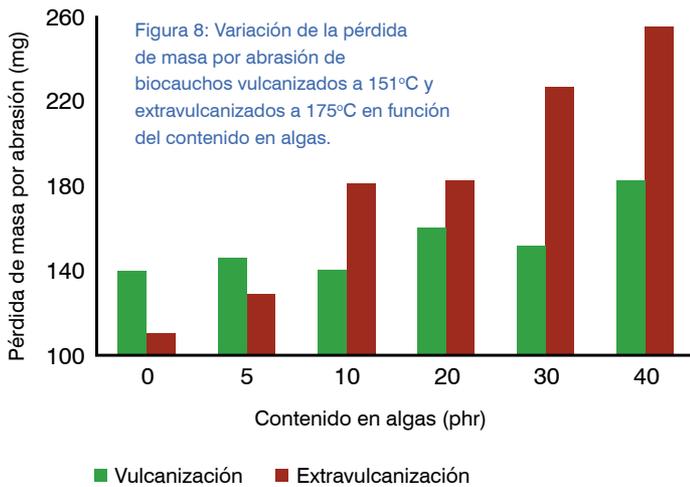
Dureza

La **figura 7** muestra los resultados de dureza (en unidades Shore A) de los 6 cauchos vulcanizados que se han estudiado. Vale la pena resaltar que la adición de pequeñas proporciones de algas (5 phr) provoca un aumento del 5% de la dureza respecto a la del caucho convencional (sin algas). Se ha concluido que se pueden incorporar hasta 10-20 phr de algas sin comprometer la dureza. Sólo cuando el contenido en algas es de 30-40 phr, la dureza disminuye significativamente y es inferior a 65.



Abrasión

Por abrasión, la muestra pierde peso. Este test es fundamental porque la pérdida de masa por



abrasión está directamente relacionada con la vida media del neumático. La **figura 8** muestra que para las muestras vulcanizadas a 151°C, la pérdida de masa no aumenta significativamente al incrementar la proporción de algas. Hasta 30 phr, la pérdida es absolutamente aceptable. No ocurre lo mismo con los biocauchos extravulcanizados. Hasta 5 phr de algas, la pérdida de masa es inferior a la correspondiente a la muestra vulcanizada. Pero a partir de 10 phr la pérdida de masa aumenta considerablemente, por lo que no sería aconsejable incorporar una proporción de algas superior a 10 phr para neumáticos que requieran biocauchos extravulcanizados (por ejemplo, los de tractor).

Propagación de grietas

La **figura 9** indica claramente que, para biocauchos vulcanizados a 151°C, no se detectan prácticamente variaciones de longitud de grieta (hasta frecuencias de 50000 rpm) cuando la proporción de algas es de hasta 10 phr. La propagación de grietas es incluso aceptable cuando el biocaucho contiene 20 phr de algas. A proporciones mayores de alga (30-40 phr), la grieta se propagaría de forma considerable.

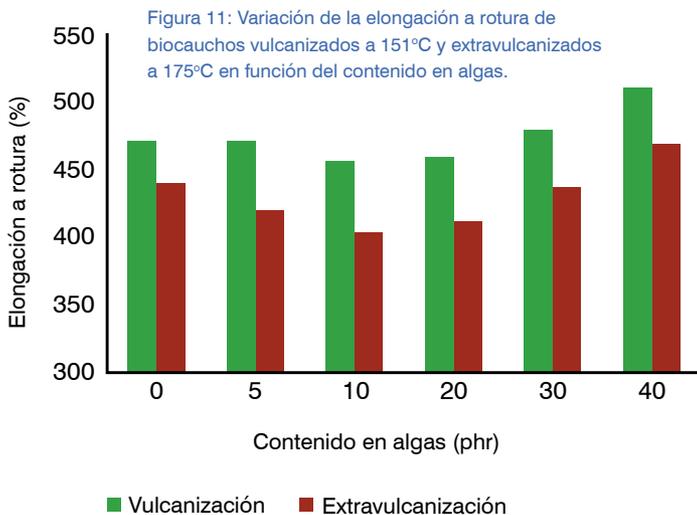
Resistencia a la tracción

Tal como ilustra la **figura 10**, la resistencia a la tracción aumenta ligeramente cuando se añaden 5 phr de algas, fenómeno debido al aumento de la dureza. A partir de este valor, la resistencia a la tracción disminuye a medida que aumenta el contenido en algas. De todas maneras, hasta un contenido en algas de 20 phr, los biocauchos tienen excelentes resistencias a la tracción.

Elongación a rotura

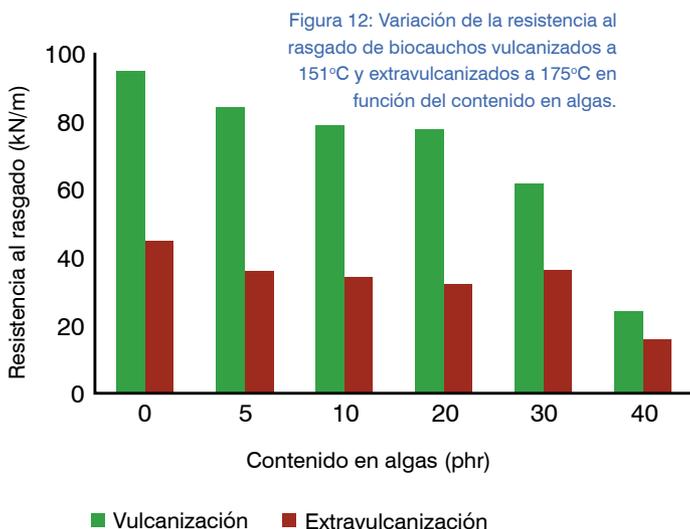
La **figura 11** muestra que la elongación a rotura toma valores elevados (455-510% para biocauchos vulcanizados y 400-470% para biocauchos extravulcanizados), como corresponde a un material elastomérico. Se observa una ligera disminución de la elongación a rotura hasta contenidos en alga de 20 phr, mientras que a altos contenidos en

algas (30-40 phr) existe un aumento de la elongación a rotura, lo cual es un aspecto positivo.



Resistencia al rasgado

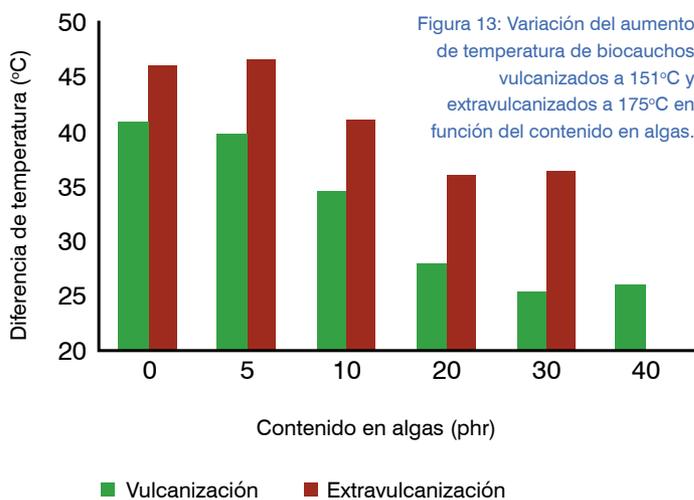
Tal como muestra la **figura 12**, la resistencia al rasgado disminuye (aunque de forma aceptable) hasta una proporción en algas de 20 phr. A partir de este valor, la resistencia al rasgado decrece notablemente, de tal forma que el material con 40 phr de algas tiene una resistencia al rasgado inaceptable. Debe tenerse en cuenta que la resistencia al rasgado está relacionada con la velocidad de propagación de grietas, de



tal forma que cuando la resistencia al rasgado es menor, la grieta se propaga rápidamente. Lo que sí resulta muy espectacular es la reducción de esta propiedad cuando las muestras han sido extravulcanizadas (menos de la mitad en la mayor parte de los casos).

Calentamiento por rodamiento

Con el fin de saber cuánto se calienta un neumático por rodamiento, se ejerce una vibración a una frecuencia determinada sobre una muestra de biocaucho. En la **figura 13** se observa que a medida que aumenta la proporción de algas, el calentamiento es inferior, lo cual es ciertamente positivo. En consecuencia, la presencia del alga es beneficiosa y cuanto más, mejor. El incremento de temperatura está directamente



relacionado con la resistencia al rodamiento. De esta manera, puede afirmarse que la incorporación de algas conduce a una disminución de la resistencia al rodamiento, por lo que aumenta la vida útil del biocaucho. Esta menor acumulación de calor ha sido también reivindicada por la compañía Goodyear para su bioneumático que contiene almidón de maíz.

Costos de producción

La sílice amorfa cuesta 1.06 €/kg mientras que el alga no tiene ningún costo como

Bibliografía

Carrasco, F., Pagès, P. “Kinetics of the Thermal Decomposition of Green Alga Ulva by Thermogravimetry”. *Journal of Applied Polymer Science*, **93**(4), 1913-1922 (2004).

Cataldo, F., Carrasco, G., Paradossi, F., Cavalieri, G., Abati y L. Esposito. “Procedimento e formulazioni per la preparazione di mescolanze mediante l'impiego di biomasse come ad esempio ulva e ulvano come biopolimeri naturali e loro impiego nella fabbricazione di pneumatici e di altri manufatti in gomma”. Patente italiana. N° de solicitud: RM2002A000592. Fecha de depósito: 22 noviembre 2002. N° de patente: 0001333847. Fecha de concesión: 9 mayo 2006.

materia prima. Los únicos costos que se le pueden imputar son los de su colecta y posterior molienda y tamizado. Así pues, se ha estimado que la sustitución de sílice amorfa por algas verdes (20 phr) supondría un ahorro del 10%, aparte de los beneficios medioambientales y de sostenibilidad que supondría valorizar tales algas. Además, también se ha probado que existe un abaratamiento de los costos de proceso, puesto que la energía para mezclar los componentes es menor en presencia de algas, debido a su carácter plastificante.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación son muy prometedores y de gran interés industrial porque se ha demostrado que es posible sustituir parcialmente la sílice amorfa, que es un material convencional presente en la composición de los neumáticos, por polvo de algas verdes. Dichas algas son responsables de importantes problemas en costas y lagunas. Así pues, al utilizar algas en la fabricación de biocauchos se lleva a cabo una valorización material de las mismas y además disminuye el costo de los neumáticos. Se ha demostrado que se pueden incorporar 20 phr de algas sin comprometer ni las propiedades mecánicas ni la procesabilidad ni la durabilidad ni la estabilidad térmica de biocauchos sometidos a una vulcanización estándar a 151°C. En el caso de biocauchos extravulcanizados a 175°C, es preferible incorporar 10 phr de algas, ya que un contenido superior podría comprometer algunas prestaciones mecánicas. Se ha estimado que la sustitución de sílice amorfa por algas verdes (20 phr) supondría un ahorro del 10%, aparte de los beneficios medioambientales y de sostenibilidad que supondría valorizar tales algas verdes. Los resultados han sido tan positivos que se ha patentado esta tecnología. [a](#)

Agradecimientos

El autor desea mostrar su profundo agradecimiento al Ministerio de Cultura, Educación y Deporte por haber financiado su estancia de investigación en la Università di Roma “TorVergata” en el marco del programa de Estancias de profesores de universidades españoles en centros de enseñanza superior y de investigación extranjero.