

2ej  
61



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

PROCESO DE FABRICACION DE BOTAS DE HULE  
A PARTIR DE HULE SBR RECUPERADO

**T E S I S**

Que para obtener el título de :

**Ingeniero Químico**

P r e s e n t a :

JOSE EDUARDO MORALES MENDEZ



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

	PAG.
I. INTRODUCCION.....	1
II. OBJETIVOS.....	10
III. LA INDUSTRIA HULERA EN MEXICO.....	11
1. Antecedentes Históricos.....	11
2. Pioneros de la Industria Hulera en México.....	19
3. Hule Recuperado en México.....	27
IV. CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LOS HULES	
SBR Y NATURAL.....	31
1. SBR (Hule estireno - butadieno).....	31
2. Hule Natural.....	35
V. RECUPERACION DEL HULE DE DESPERDICIO.....	38
1. Muestreo.....	39
2. Vulcanización.....	40
3. Pruebas Físicas (ASTM).....	44
4. Influencia de los diferentes componentes en la formulación.....	59
VI. PARTE EXPERIMENTAL.....	66
1. Características del Hule de desperdicio.....	66
2. Fórmulas tentativas para la recuperación de materiales de desperdicio.....	72
3. Proceso de recuperación.....	76
4. Fabricación de botas de hule.....	83

	PAG.
VII. CONSIDERACIONES ECONOMICAS .....	90
VIII. DISCUSION Y RESULTADOS .....	94
IX. CONCLUSIONES .....	98
X. BIBLIOGRAFIA .....	100

## I. INTRODUCCION

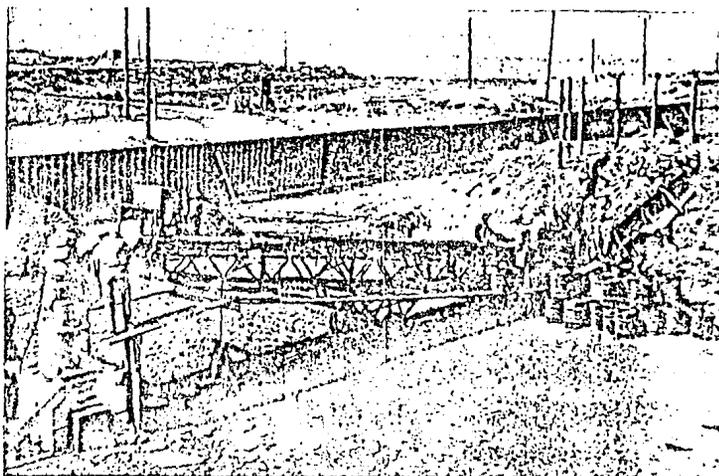
Muchos trabajos referidos a la industria hulera, han sido básicamente dirigidos a la mejora de procesos, optimización de formulaciones empleadas, uso cada vez mayor de materias primas más sofisticadas, innovaciones técnicas, nuevas propiedades de mezclado de polímeros, etc. Sin embargo, en dichos estudios se le ha dado poca importancia a una de las calamidades mayores que existen en la actualidad: la contaminación ambiental.

Debido a la gran cantidad de desperdicios de hule, fundamentalmente de las industrias llanteras: como llantas, cámaras, mermas, etc., forman depósitos grandes y se encuentran en cualquier parte de la república mexicana;

Foto N° 1. Desechos de Industrias llanteras  
(Mermas prevulcanizadas)



Diferentes productos, ya separados y listos para la venta, en la casa de un pepenador.



Instalación para el cernido y la trituración de los desperdicios.

Esta cantidad excesiva de desperdicios tiende a alterar las propiedades del medio ambiente y puede llegar a provocar un desequilibrio ecológico, de grandes consecuencias.

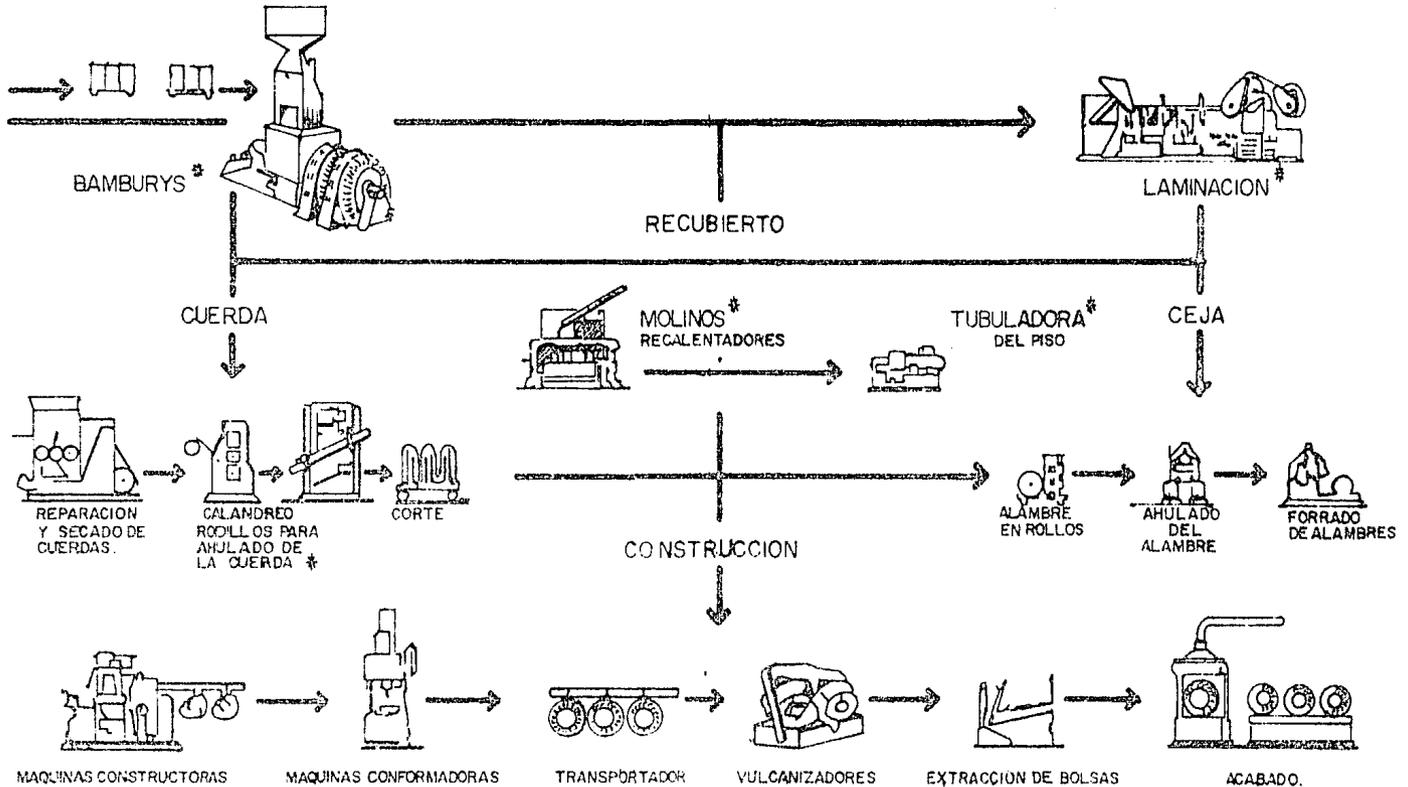
Obviamente la industria llantera (Tabla 1) acapara un alto porcentaje de consumo de hule con respecto a las demás industrias que consecuentemente producen hules de desperdicio y esto va en aumento constante, en función directa del crecimiento de esta industria como se muestra en la Tabla 2.

Muchos países están buscando la forma de darle un uso apropiado a estos materiales (como recintos de criaderos de otras, obtención de negros de humo, producción de hule regenerado, etc.), pero hasta la fecha ha sido insuficiente y estos desperdicios van en aumento constante. La industria llantera se enfrenta a grandes problemas sobre que hacer con sus desperdicios ya que no los reutiliza para la fabricación de llantas. En los procesos de mezclado de hule, existen un sinnúmero de problemas que pueden provocar que el producto final (las mezclas de hule) puedan salir defectuosas; dichos compuestos en muchas ocasiones no pueden ser utilizados en forma normal y tienden a enviarse como hules de desperdicio. Los problemas a los que se refiere lo anterior pueden ser los siguientes:

- Errores en el peso de los ingredientes que alteran el producto final.

# PROCESO DE FABRICACION DE LLANTAS

## MEZCLA



- Exceso de trabajo de las mezclas que provocan hules prevulcanizados.

- Incremento de temperaturas en las máquinas de proceso (molinos, bamburys, extrusoras y/o calandrias) estos problemas son frecuentes y difíciles de controlar.

Este trabajo está dirigido principalmente a la utilización de los desperdicios, si observamos que los desperdicios -- adquieren un volumen considerable y por más eficiente que sea -- el proceso siempre existirá una merma, o falla y esto aumentará conforme aumente la capacidad de esta industria, podemos considerar que este insumo será constante y difícil de quitar.

Los hules de desperdicio considerados para este proyecto están constituidos fundamentalmente de hule SBR, (estireno--butadieno) en pequeñas proporciones de hule isopreno, polibutadieno y hule natural.

En nuestro país el consumo de hule es de la siguiente forma. (Ver Tabla 3).

El proyecto en sí busca subsanar de alguna manera, uno de los principales problemas por los que atravieza la industria llantera; la utilización de sus desperdicios, que consecuentemente genera un bienestar tanto económico como social.

En México el consumo de hule está dado principalmente por la Industria llantera que lo absorbe en un 80 por ciento, - lo sigue en importancia la industria eléctrica, zapatos y productos de zapatería y hules de empaque, podemos decir que la estructura industrial del ramo se puede clasificar en ocho sectores principalmente de acuerdo con el consumo que hacen de ellos y que en orden de importancia son los siguientes:

TABLA I

SECTOR INDUSTRIAL	CONSUMO RELATIVO (PORCIENTO)
(1) Industria Llantera	80.0
(2) Industria Eléctrica	9.0
(3) Industria de Zapatos y productos de zapatería.	4.0
(4) Hule Espuma	3.0
(5) Cinturones y Productos de empaque	2.8
(6) Artículos de inmersión	0.6
(7) Adhesivos e hilos - ahulados	0.4
(8) Otros Productos	0.2
TOTAL	100.0

FUENTE: Fidhule (Fideicomiso para la industrialización, cultivo y comercialización de hule natural).  
Cámara Nacional de la Industria Hulera. (1985)

TABLA 2

PRODUCTO INTERNO BRUTO POR ACTIVIDAD ECONOMICA (PORCIENTO DE PARTICIPACION)

PRODUCTO INTERNO BRUTO TOTAL	1970	1975	1980	1981	1982	1983	1984	1985
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Agropecuaria	12.2	10.3	9.0	8.8	8.8	9.6	9.5	9.4
Industrial	32.7	33.5	35.2	35.4	35.0	33.9	34.2	34.4
Minería	1.5	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Manufacturas	23.7	24.3	24.9	24.7	24.1	23.6	23.8	24.1
Construcción	5.3	5.4	5.5	5.7	5.4	4.7	4.7	4.8
Electricidad	1.2	1.4	1.5	1.5	1.6	1.7	1.8	1.8
Petroleras	1.0	1.1	2.0	2.2	2.5	2.6	2.5	2.5
Servicios	55.1	56.3	55.8	55.8	56.2	56.5	56.3	56.2

Manufacturas	23.7	24.3	24.9	24.7	24.1	23.6	23.8	24.1
--------------	------	------	------	------	------	------	------	------

Sust. Química deriv. del petróleo producto de hule caucho y plásticos	4.2	4.8	5.4	5.4	5.5	5.8	6.0	6.0
---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Fabricación de llantas y cámaras*	-	-	-	2.3	2.7	3.6	3.3	3.3
-----------------------------------	---	---	---	-----	-----	-----	-----	-----

\* Porcentaje de participación en millones de pesos corrientes respecto a la industria manufacturera.

FUENTE: CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA HULERA BOLETIN MENSUAL ABRIL 1986

TABLA 3

PRODUCTO	PORCIENTO (%)	CAPACIDAD INSTALADA (TONELADAS)	PRODUCCION (TONELADAS)
Hule estireno- butadieno	68.8	140,000	87,279
Hule polibuta dieno	23.5	*(1)	30,000
Latex estireno -Butadieno	5.4	8,800	6,997
Hule Nitrilo	2.3	3,000	2,600
TOTAL	100.0		

PROVEEDORES: HUMEX Y NEGROMEX

\*(1) La capacidad de este producto está incluida en el hule SBR.

PRODUCTO	PORCIENTO (%)	PROVEEDOR	PRODUCCION (TONELADAS)
Hule Natural	90	Importado	41,628.60
	* 10	Nacional	4,625.40
TOTAL	100		

La participación relativa del consumo de hule es de 30% de Hule Natural y 70% de Hule sintético aproximadamente.

\* Actualmente se tiene en explotación solo unas cinco mil hectáreas de plantíos de hule natural.

FUENTE: CAMARA NACIONAL DE LA INDUSTRIA HULERA  
FID HULE (FIDEICOMISO PARA LA INDUSTRIALIZACION, CULTIVO Y COMERCIALIZACION DEL HULE NATURAL, Órgano operado por Banrural).

El proceso puede ser utilizado no solo para el producto que se ha elegido, sino también para otros productos de tipo general como tapetes, loderas empaques, perfiles, etc.

## II. OBJETIVOS

De acuerdo con lo expuesto anteriormente.

Se proyecta darle una utilidad a estos desperdicios, - usándolos en la fabricación de botas de hule.

Para ésto es necesario una técnica de recuperación de estos materiales la cual debe ser sencilla y económicamente via  
ble.

Dar cavida a éstos productos para desplazar a los mate  
riales vírgenes.

Realizar un análisis comparativo tanto económico como de sus propiedades físico-dinámico de los materiales recuperados con materiales vírgenes para conocer su alcance y limitacio  
nes en el producto terminado.

La recuperación de estos materiales serán de hule SBR, ya que estos son los que se encuentran en mayor proporción en - los hules de desperdicio (aproximadamente en un 65 por ciento-- con respecto a los demás hules).

## III. LA INDUSTRIA HULERA EN MEXICO

## 1. ANTECEDENTES HISTORICOS

El pasado histórico de México es el testimonio de lo que el ingenio y el esfuerzo humano hicieron con una rudimentaria tecnología, es el ejemplo de como el hombre se eleva de un bajo nivel cultural a un alto grado de civilización y es también la raíz y esencia del mexicano actual, en su proceso de búsqueda e integración de una cultura propia.

1000 a de C.

La cultura conocida como "Olmeca" o Tenocelonte fué precursora de grandes desarrollos tecnológicos, se le considera la "Cultura Madre" por su gran influencia entre sus coterráneos (llegando su influencia más allá de Centro América), entre sus expresiones más avanzadas se encuentran grandes conocimientos en astronomía y la creación de una ciencia matemática y calendárica de asombrosa complejidad y precisión fueron ellos los descubridores del hule.<sup>(10)</sup>

"Olman" era su región y fueron ellos quienes le dieron su primer uso práctico y ritual al hule, en el juego sagrado de pelota, adornos, utensilios, en medicina. El juego de pelota conocido-

El artista mexicano Ibarraán  
presenta en este óleo el Juego  
de Pelota prehispánico en una  
concepción muy al estilo  
academista del siglo XIX. (En  
*México a Través de los Siglos*,  
Vol. I)

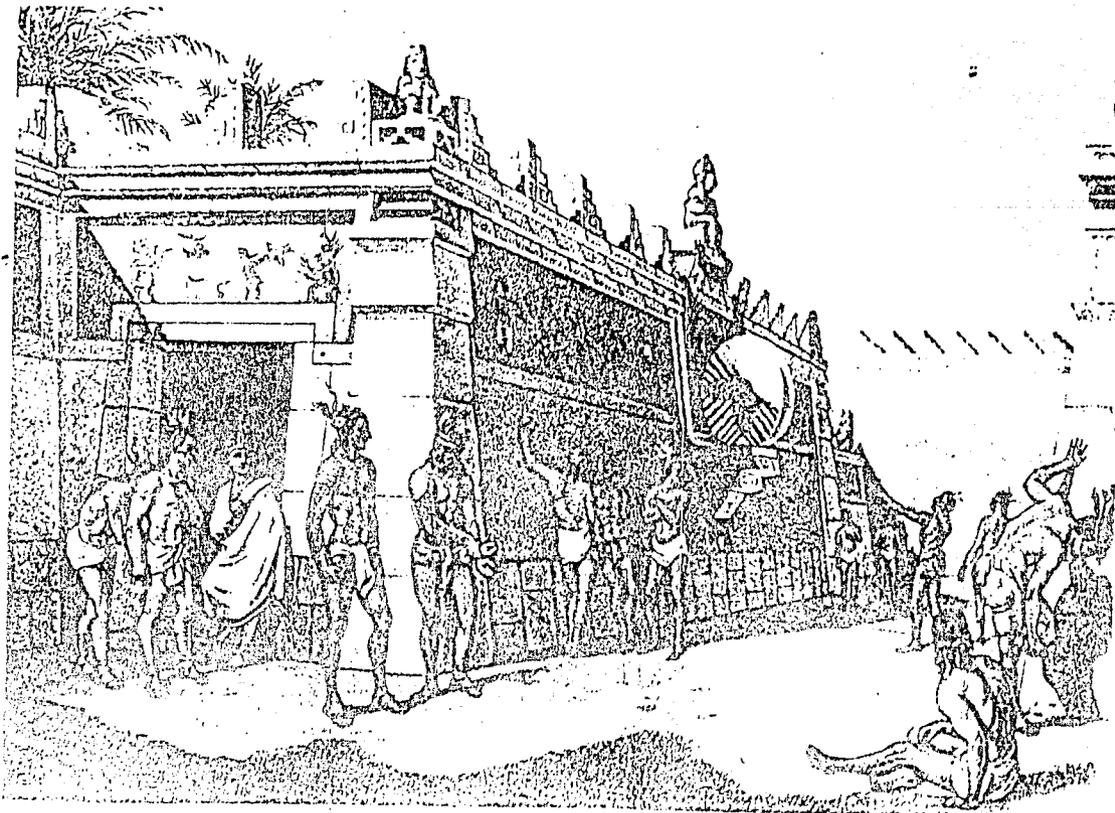


Foto N° 4 Juego de Pelota Prehispánico

por los Mayas como Pok-ta-Pok y por Los Aztecas como "TIACHTLI".

El hule también se empleó en medicina, ya que se combinaba con resinas naturales de árboles, jugos de plantas, unasgotas de chapopote y obsidiana molida con lo que fabricaban accesorios que se usaban para curar la gota. (5)

Se utilizó también en emplastos para curar tos, bronquitis y ronquera combinado con cera virgen, aceites y resinas; bebiéndolo con cacao se le consideraba útil para borrar huellas de heridas, para curar enfermedades de los ojos, del estómago e intestino.

"Olmeca" La tribu que habitó la región llamada "Olman", que significa país del hule (sureste del estado de Veracruz, occidente de Tabasco y sur de Chiapas), "Olmeca" habitante del país del hule, en el idioma Nahuatl.

La primera industrialización del hule tubo sus albores en la cultura MAYA Y AZTECA, mucho antes de que se tuviera noticia de que existía el nuevo continente.

El "Olli" (ollin) o "Ulli" que significa hule (movimiento) en Lengua Náhuatl, que era extraído del "ULCUAHUITL" -- (árbol de hule), servía para fabricar pelotas de juego, en adorno rituales, algunos trabajos de escultura; como ingrediente -

de pegamentos para trabajos de plumería y mosaicos, suelas para huaraches y sandalias, como aglutinante tenaz mezclado con resinas para fijar láminas de oro a piezas de cobre, como impermeabilizante de telas, para endurecer los escudos de guerra, etc.<sup>(9)</sup>

En el norte del país en el estado de Coahuila los indígenas de esa región extraían hule de la planta llamada Jihuite (guayule), el principal uso que se le dio a este hule fue para calzado.

#### EPOCA COLONIAL

En 1794 el botánico español Cervantes describe la planta del hule (de la familia de las moraceas)<sup>(9)</sup>, dándole el nombre de "Castilla Elástica" posteriormente Castilloa Elástica, ésta se conocía como Tarantacha (en lengua tarasca) o ULCUAHUITL (Lengua Azteca).

Durante la época colonial los indígenas siguieron utilizando, el hule hasta postrimerías del siglo XVIII cuando se perfeccionó el método de impermeabilizar telas, no solo para que fueran impermeables al agua sino también al Mercurio (utilizadas en las minas explotadas en Guanajuato por los Españoles).

Hasta el año de 1880, el árbol castilloa existió silvestre, comenzando las plantaciones desde este año hasta el de 1898 en-

que alcanzaron mayor actividad.

En 1897 se propuso a la Secretaría de Fomento, ahora - de Industria y Comercio la creación de una industria extractiva de hule, utilizando el guayule como materia prima.

Fue en 1900 cuando se realizó la primera extracción de hule en forma científica. Esta extracción fué en forma experimental y se realizó en un laboratorio químico montado en San -- Luis Potosí por un grupo de científicos alemanes; en este año - se obtuvieron aproximadamente unos 15 a 20 Kg de hule de guayule. Por este tiempo se dió principio a la comercialización del castilloa, llegando a su apogeo en 1910 contribuyendo con el -- 10% del abastecimiento mundial.

En 1904 se utilizó el guayule en forma industrial, la - extracción se realizaba en forma mecánica y la compañía que ini ció esta actividad fue la Intercontinental Rubber Company que - se estableció en Torreón Coahuila, la producción que se obten-- nía era exportada casi en su totalidad a los Estados Unidos de-- Norte - América. (13)

1905 a 1910. Durante ésta época, se establecieron --- plantaciones en los Estados de Veracruz, Tabasco, Chiapas, Campeche, Oaxaca, Jalisco y algunas otras en pequeña escala del -- castilloa elástica.

La superficie cultivada para 1910, puede calcularse -- que llegó a 50,600 hectáreas. Las exportaciones aumentaron bastante, antes de 1905, éstas provenían de la explotación de árboles silvestres, pero antes y después de establecidas las plantaciones, los estados de Chiapas, Tabasco y Veracruz, proporcionaban aproximadamente un 40 a 50% del total exportado.

1910 - 1918. El aprovechamiento del hule del guayule se vió interrumpido durante la revolución civil mexicana, el hule obtenido del Castilloa tuvo el mismo carácter y una influencia directa de la baja de precio del hule.

Posteriores a la revolución se fueron instalando diferentes fábricas para obtener hule del guayule, hasta completar un total de 19 plantas, localizadas en el norte del país.

Por diferentes motivos fueron desapareciendo algunas -- de las factorías, el agotamiento del guayule silvestre, el decrecimiento en los precios del hule natural, alto contenido de resinas en el hule de guayule, etc., hasta quedar pocas (que para 1942 serán solo 4 fábricas).

A partir de 1920 fueron abandonando poco a poco la industria, los productores de hule del Castilloa Elástica, vieron minimizadas sus utilidades en relación al producto, quedando --

una que otra.

1925 - 1926. La industria del hule Castilloa en este año tuvo una pequeña reacción, animándose los trabajos en algunas plantaciones, pero después de este año, el desastre fué definitivo.

En la actualidad, las florecientes plantaciones del -- Castilloa Elástica de 1910, están en completo abandono, en los que se habían depositado grandes esperanzas para contribuir al florecimiento industrial y comercial de México.

1941 - 1945. Fué durante el conflicto bélico mundial cuando resurgió el aprovechamiento y explotación del hule tanto del guayule como del Castilloa, apareciendo el hevea brasiliensis.

Los motivos fueron:

- El bloqueo al mercado oriental, dificultándose el -- abasto de productos asiáticos.

- Creciente demanda del hule proveniente de latex del hevea brasiliensis.

- Incremento en la demanda del hule que requerían los aliados en el período mencionado y facilidad de la obtención.

En este período se abre el primer campo experimental - del hule (EL PALMAR" (1941) del Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas (INIA), se realizan pruebas de investigación - con el *Hevea brasiliensis*.

1947. Desaparecen nuevamente las operaciones de explotación del guayule por ser nuevamente incosteable su aprovechamiento.

1961. Se crea el programa Nacional de producción de - Hule Natural, con el objeto de impulsar el desarrollo de este - recurso, coordinado por el Instituto Mexicano del Café.

Se contaba con 193 hectáreas sembradas distribuidas de la siguiente manera:

El Palmar	79 hect.
Tuxtepec Oax.	58 hect.
Itsmo de Tehuantepec Oax.	56 hect.

(la producción anual de hule natural de esta fecha a 1965 fué solo de 4000 toneladas).

1962 - 1967. El programa creado en 1961 fué un absoluto fracaso, en este período, se pretendía lograr 20,000 hectáreas de plantaciones, cumpliéndose solo el 30%, de 193 hectá-

reas solo creció a 6,845, la producción de hule no alcanzó a cubrir la demanda nacional, por lo que la industria se vió obligada a importar el déficit más del 90%.

1967. México al no ser un productor importante de hule natural y la gran cantidad de fuga de divisas de este ramo - adopta la alternativa, el desarrollo de la producción de hule - sintético, como un apoyo de sustitución de importaciones, produciendo hule SBR por ser el de mayor consumo.

La primera planta productora fue "HULES MEXICANOS" localizada en Altamira, Tamaulipas.

1968. "Negromex" entra al área de hules sintéticos -- produciendo hules estereo-específicos SBR, con el mismo objetivo que la compañía "HULES MEXICANOS".

En la actualidad éstas dos empresas son las únicas productoras de este material y están llevando a cabo ampliaciones en sus capacidades productivas, que incrementarán la capacidad de producción de látex y hules sintéticos en forma apreciable, para cubrir en su totalidad las importaciones.

## 2. PIONEROS DE LA INDUSTRIA HULERA EN MEXICO

Para entender nuestro desarrollo necesitamos conocer -

más que nada la raíz la base fundamental de nuestro progreso, - es por esto, un honor para mí tratar este tema, ya que la raíz- son los hombres que han luchado por el engrandecimiento de la - Industria Mexicana.

De lo investigado, lo característico de nuestra Industria Hulera radica en su forma de trabajo, ha tenido más cimentaciones empíricas que científicas, de las vicisitudes y problemas que han tenido que superar nuestros empresarios a base de - trabajo, constancia y una voluntad inquebrantable se ha podido- desarrollar nuestra industria. Gracias al esfuerzo de estos -- hombres que han concurrido a su desarrollo estamos mejor preparados para resolver, los problemas que constantemente se presentan, para trabajar en mejores condiciones y un sano desarrollo.

Fuera de México, nuestra industria es respetada y está considerada entre las tres industrias huleras más importantes - de América Latina.

A partir de 1900 se instalaron las primeras vulcanizadoras, en donde se reparaban llantas y cámaras de los automóviles de aquella época. (18)

Se usaban moldes seccionales y posteriormente se instalaron los primeros circulares eléctricos marca Heintz.

Los pioneros de ésta industria de la vulcanización y renovación de llantas fueron los señores Leopoldo Zarsa, Amaury Muños, Saul Margolín, Otto Heine y Aaron Kopealovich.

1914. La primera fábrica de que se tiene noticia fue del Sr. Francisco Meléndez, hace exactamente 72 años fabricaba hule para los sellos y gomas para borrar, esta fábrica estaba establecida en las calles de Milán, después en la calle de Gorostiza y luego en la colonia Industrial donde se fabricaban zapatos tenis.

De ésta fábrica surgieron dos Industriales muy importantes el Ing. Angel Moreno y Don Raul González, que fundaron respectivamente la fábrica "MIECO" y la fábrica "OXO".

A Don Raúl González se le considera como el decano de la Industria Hulera mexicana.

1916. A partir de ésta fecha existió la fábrica "Azteca" establecida en las calles de Revillagigedo donde se fabricaban mangueras de presión para los ferrocarriles y más tarde con un técnico alemán llantas y cámaras para automóvil donde trabajaba el Sr. Raúl González ésta fábrica era del Sr. Ernesto Christlieb.

Por este año se estableció la fábrica "PELZER" en las-

calles de Leandro Valle, se fabricaban impermeables, suelas y tacones.

1917. En las calles de Leandro Valle la fábrica - - "PELZER" cambió de domicilio por ser inadecuado, a las calles de Bálmis a donde además de los productos que hacía empieza a fabricar llantas y cámaras "PELZER".

Posteriormente y después de la muerte del Sr. Pelzer, su viuda vendió la fábrica al Ing. Ramón D. Cruz y socios, que más tarde sería la fábrica "POPO".

1918. Se estableció una fábrica llamada "Aguilar Escartin y Cía" en las calles de Camelia la cual fabricaba tubos de hule, rondanas, mangueras para ferrocarril, tapetes, etc. de Don Adolfo Aguilar.

1919. Se estableció la fábrica "MIECO" donde se fabricaba zapatos tenis y telas ahuladas. Fundada por el Ing. Angel Moreno y Don Francisco Torres en sociedad con Don Francisco Meléndez.

En este mismo año se estableció una fábrica en las calles de Durango donde el Sr. Edmundo Flores fabricaba suelas y tacones que tiempo después animó a Don Angel Urraza, para asociarse con él, ésta sociedad dará origen a la "Cía. Hulera Euzkadi".-

Don Angel Urraza trabajaba el guayule que se producía en Torreón Coahuila de la compañía "Continental Rubber Co."

En este mismo año se estableció la "Eureka" en las calles de Revillagigedo fundada por los hermanos Miguel y Francisco Pastor Artigas, de esta saldría el Sr. Federico Van Hasselt, que será más adelante uno de los impulsores de la industria.

1922. Se estableció la fábrica "Kiko" del Sr. Federico González, hermano de Don Raúl González, en las calles de Dr. Lucio, fabricaba zapatos tenis, tiempo después se trasladó a -- Sn. Bartolo en lo que ahora es la "Cía Hulera A.V.C.O." fundada por el Sr. Vidrio.

1923. Se fundó la Fábrica "Los Angeles" en la ciudad de Puebla era propietario el Sr. Luciano Rufz donde se fabricaban zapatos tenis.

1924. El Ing. Ramon D. Cruz adquiere la fábrica "PELZER" que en este año es la fábrica "POPO" donde se fabricó la primera llanta el 10 de junio de 1925.

Esta compañía al asociarse con la "General Tire and Rubber Co" de Akron Ohio originan la actual "General Popo"

1927. Se establece la "Cía Manufacturera de artículos

de hule Euzkadi" siendo sus fundadores los Sres. Edmundo Flores, Fernando Rodríguez y Angel Urraza en las calles de Anáhuac. Más tarde cambiaría de razón social donde los socios, serían Sr. -- Angel Urraza, Fernando Rodríguez, Manuel Gómez, Martín Oyamburu y la Sra. Rafaela Arozena de Zunzunegui.

En este mismo año se fabrica la primera llanta "Tornel" en las calles de Altamirano, fundada por el Sr. Isauro Tornel y años más tarde con el señor Desiderio Garza se fundó la "Cía. - Hulera Mexicana, S.A." la que posteriormente daría origen a la actual fábrica, adquirida por la "U.S. Rubber".

1930. La Cía. Manufacturera de Artículos de Hule Euzkadi se pasa a las calles de Bahía de Santa Bárbara, nace la -- "Cía Goodrich Euzkadi" al asociarse esta con la Cia. B.F. Goodrich".

1933. Se fabrica la primera llanta de ésta compañía.- En este mismo año el Sr. Raúl González fabrica la primera llanta "OXO" que fue el origen de la Industria "Goodyear-Oxo".

Esta fábrica estuvo ubicada en Tacubaya en la antigua-fábrica de zapatos Excélsior de Don Carlos D. Zetina. En este año se separa de la EUZKADI el Sr. Edmundo Flores quien fundó - la fábrica de tacones "La Mundial" en la calle de lago Bolsena.

1937. En este año se fundó la "Cia. Hulera el Centenario" por los Sres. Isauro Tornel, Armando Tornel, Miguel Maldonado y Eduardo Pacheco, se instala en las calles de Altamira.

1939. Por este año el Sr. Gildardo López estableció una fábrica en las calles de Tokio en Portales, llamada "La Universal" donde se fabricaban llantas y posteriormente se pasó a la colonia Agrícola oriental donde existe actualmente.

1940. La "Cia. Hulera el Centenario" se pasó a las calles de Mariano Escobedo, donde actualmente está establecida en sociedad con la "Cfa. Firestone".

1942. Se crea la "Cámara Nacional de la Industria Hulera" la primera acta de consejo que se hizo fue firmada por -- los Sres. Angel Moreno, José Fernández, Miguel I. Gutiérrez, -- Guillermo Espinoza, Armando Tornel, Rodolfo Garza, y R. Pres- - tley, oficialmente se fundó el 16 de Diciembre de este año, con 30 socios fundadores.

1944. Nace la revista Hules Mexicanos y Plástico, como un apoyo informativo para nuestra comunidad, con los años se convertirá en un símbolo de lo que es nuestra Industria Hulera. La pública don Juan Solorzano Gómez.

1945. Hubo otra planta que también fabricó llantas --

su vida fué muy corta pero terminó cerrando en 1950, se llamo - "Hylsa" y fué propiedad de los Sres. Ricardo Restrepo y del Lic. Miguel Angel Cordero.

1962. Columbian Carbon organiza en México el primer - curso teórico sobre la tecnología de hule; impartido por el Sr. Arturo Deloy.

1964. El Ing. Oscar Moreno director de COLUMBIAN CARBON DE MEXICO y el Ing. Henry Crakowski proponen la fundación del Grupo Hulero Mexicano; para tal efecto entre otros invitaron al Sr. Jorge Peña, Ing. Akira Tzutzumi, Ing. Raul Arreguín, Ing. Moises Zukerman quienes firman el acta constitutiva con - 34 miembros, en el mes de junio de dicho año, fué el primer presidente el Ing. Oscar Moreno.

1966. Comienza el Grupo Hulero a impartir diversos -- cursos sobre tecnología hulera, primero en la Facultad de Ciencias químicas de la UNAM, después en las diversas facultades de química de las diversas instituciones en México. Actualmente - siguen impartándose estos cursos cada año.

1972. A instancias de los Sres. C.P. Rubén Ibarra, Sr. Jorge Peña, Ing. Marcelino Gómez se crea el Grupo Hulero Mexica no sección Guadalajara fué el primer presidente el Ing. Marceli no Gómez. Al mismo tiempo en la ciudad de León Guanajuato a -

instancias de los Sres. Ing. Rutilo Flores, C.P. Francisco Márquez, Ing. Oscar Ascencio y Sr. José Nava se crea el Grupo Hule ro Mexicano Sección León su primer presidente fué el Ing. Rutilo Flores. Ambos grupos como el de la ciudad de México, han -- pugnado por mejorar el nivel técnico de sus miembros.

### 3. HULE RECUPERADO EN MEXICO

En la actualidad no hay nada escrito a este respecto, solo se cuenta con datos estadísticos, censos industriales de 1960 y 1970. Toda la información que a continuación presento son datos proporcionados, por personas dedicadas a esta rama de nuestra industria, pioneros (algunos de ellos), memorias particulares, datos de sus propias bibliotecas, puede ser insuficiente esta información debido a que mucha gente, que dedicó gran parte de su vida a esta industria algunas ya han desaparecido y es difícil dejar constancia de todas las fábricas dedicadas a esa área, dispersadas por toda la república, algunas ya desaparecidas, mencionó las que cuentan con prestigio comercial y de las que se puede encontrar información.

Es una lástima que personas o empresas dedicadas a la-

recuperación no dejen constancia de su experiencia adquirida.

La utilización del hule recuperado tuvo sus albores casi en la misma época en que se utilizó el hule regenerado en México.

Su inicio lo tuvo en Don Raúl González por los años --treintas, utilizándolo en la producción de suelas y tacones para calzado, etc.

1949. Solo existía la "Cía para la Regeneración del Hule S.A." se dedicaba exclusivamente a la recuperación y regeneración del Hule.

1950. Por este año aparece "Eternolita" de Don Samuel Kasobich, principal accionista fabricando botas de hule, pantalonerías, etc. localizada en las calles de centenario en la colonia Villa de Guadalupe.

1955. Aparece "Flex-Coda" del Sr. Luis Coda Barbe utilizando hules recuperados en sus productos.

De ésta fábrica saldrían técnicos que más adelante harán crecer esta rama industrial con sus innovaciones.

Por este año aparece la Fábrica "Hulera Joyma" del -  
Ing. Sergio Avila fabricando llantas para carretillas con mate-  
riales recuperados.

1955. En el inter de 10 años (1955 a 1965) nacen cerca de-  
una veintena de fábricas pequeñas en la colonia Anáhuac y sus -  
alrededores, en donde se fabrican regatones, destapacaños, rue-  
das, topes, empaques, perfiles, etc. Todo a base de hule recu-  
perado, por mencionar algunas están, "Hulera Moctezuma", "Hule-  
ra Continental", "Hulera la Nave", y en sus locales los Sres. Ro-  
mero, Pucheta, Bustamante, García, etc.

1959. La empresa "Hulera Mors. S.A." del Sr. José - -  
Eduardo Morales Flores, utiliza desperdicios industriales recu-  
perados en sus productos terminados, como destapacaños, botas -  
de hule, peras para baño, etc. Esta fábrica al pasar los años -  
desarrolla varias técnicas de recuperación con excelentes resul-  
tados, al desaparecer ésta, adquiere su tecnología "Maquiladora  
Morales" que tomará como legado el desarrollo de estas técni- -  
cas.

1960. Por este año aparece "Codiasa" del Sr. Luis Co-  
da, produciendo hules recuperados tuvo una vida aproximada de -  
un año.

1965. Compañía "Hulera Spit" del Sr. Jesús Espíndola-

fué uno de sus socios el Sr. José Luis Telles, utilizando hules recuperados en sus productos terminados.

1974. Aparece la Fábrica "Maquiladora Morales" del -- Grupo Morales, fabricando diversos productos de hule, un punto importante de ésta, es su política de investigación y desarrollo para crear técnica propias de regeneración y recuperación.

Esta empresa con el tiempo abarca no solo el hule sino también el plástico, siendo asesora de varias empresas dedicadas a utilizar desperdicios industriales.

Las empresas que han aparecido de veinte años a la fecha, aproximadamente un 5% conocen o utilizan este tipo de materiales se localizan principalmente en el Distrito Federal, Jalisco, León, Estado de México, Puebla y Nuevo León, no todas estas empresas saben aprovechar a su máximo las cualidades de estos materiales.

#### IV. CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LOS HULES SBR Y NATURAL

##### 1. SBR (HULE ESTIRENO-BUTADIENO)

En 1920, Hermann Staudinger supuso la existencia de moléculas gigantes cuyas dimensiones podían aproximarse a 10,000A° y su existencia fue demostrada experimentalmente tanto por el como por otros investigadores (premio novel de química 1953 por este trabajo).

Esas moléculas gigantes se denominan macromoléculas o altos polímeros, o bien, más simplemente polímeros, y son moléculas grandes que consisten en la repetición de pequeñas unidades estructurales (meros-partes), las cuales se encuentran enlazadas entre sí, para formar la gran molécula. La molécula -- simple de que se forma el polímero se llama monómero.

El SBR (Hule estireno-butadieno) es un copolímero, o sea un polímero que contiene dos tipos de unidades monómeras en la misma molécula que son el estireno y el butadieno. El proceso por el cual se obtiene este polímero se llama copolimerización o sea, polimerización simultánea de dos o más monómeros, y la reacción es la siguiente:



acuoso. Se añade un emulsificante (jabón) para dispersar el monómero en partículas muy pequeñas. El iniciador está disuelto en agua. Después de la polimerización, el polímero se coagula, se lava y se seca, en este proceso el peso molecular es muy alto. Las viscosidades son mucho más bajas que las que se obtienen en solución.

Las principales diferencias que manifiestan estos procesos, comparativamente, son los siguientes:

<u>CARACTERISTICAS</u>	<u>HULE SBR</u>	
	<u>EN EMULSION</u>	<u>EN SOLUCION</u>
Contenido de hule	93-94%	99%
Acidos grasos	4-6%	0.003%
Jabón	1%	0.02%
Cenizas	0.4%	0.1%
Volátiles	0.5%	0.5%
Procesabilidad de mezcla	más facil	variable
Consumo de energía	Mayor	Menor
Configuración molecular	al azar	al azar o bloque
Distribución del peso molecular	amplia	estrecha o amplia
Compañía productora en México	Hules Mexicos	Industrias Negro mex.

## CARACTERISTICAS PRINCIPALES

Excelente resistencia a la abrasión y prop. de adhesión al metal.

Regular resistencia a intemperismo y propiedades dieléctricas  
buena resistencia al calor, al hinchamiento en agua, al desgarr.

muy pobre resistencia al aceite, al combustible.

Este hule requiere poca masticación en comparación con el hule natural, sigue los mismos lineamientos para su formulación que el hule natural. Se calienta más en los molinos que el hule natural, tiende a encogerse, es miscible en el hule natural en todas las proporciones menos termoplástico que el hule natural, se requiere menor cantidad de azufre para vulcanizarse, pero mayor aceleración.

## PROPIEDADES

peso específico (g/cm <sup>3</sup> )	0.94
Rango de dureza	40-100
dureza Shore A	
Tensión en (Kg/cm <sup>2</sup> )	245
Elongación en % a 20°C.	700
Temp. max. de servicio (°F)	225
Temp. min. de servicio (°F)	-40

## USOS

en llantas, bandas transportadoras, plantillas para vías de ferrocarril, artículos mecánicos, suelas, artículos deportivos y caseros, losetas para piso, cables y conductores, material para petacas, pinturas, impregnación de cuerdas, películas sobre papel adhesivo, en los textiles, en los recubrimientos especiales, etc.

## 2. HULE NATURAL

El hule natural es un hidrocarburo insaturado que proviene de la corteza de ciertos árboles como el hevea, el castilloa, etc. esto se realiza haciendo una hendidura en la corteza del árbol, se extrae el líquido lechoso de color blanco (látex) que al contacto con el aire se endurece y oscurece gradualmente.

Este hidrocarburo es resultado de la polimerización de Isopreno y está presente en la sustancia lechosa de un 25 a 50 por ciento, siendo una emulsión o suspensión del hule en agua, el agente dispersante es una proteína natural. Para obtener el hule bruto se coagula el látex con ácido fórmico o acético y se exprime entre rodillos calientes en forma de "pieles". El hule bruto es amarillo, translúcido, blando altamente elástico pero poco resistente.

En este estado no es apropiado para la elaboración de artículos de goma por su poca resistencia al desgarre y porque en frío es duro y en caliente plástico; además, va perdiendo su elasticidad por oxidación al aire. Para mantener o mejorar sus propiedades, como elasticidad y resistencia mecánica y frente al aire, el hule bruto debe ser sometido a la vulcanización. Todos los hules naturales contienen una porción de resinas que actúan en estado natural, como protectores del hule en la emulsión y esta acción viene neutralizada, bien por el calor o por

el ácido de coagulación.

Los diversos hules naturales que se conocen en el mercado son láminas ahumadas y crepés, algunas veces también en forma de látex, ya sea natural o concentrado por diversos procesos, tales como por centrifugación, cremados, por calor o por electro-decantación.

#### CARACTERISTICAS PRINCIPALES

Excelente adhesividad, poca homogeneidad de partida, - pues depende de la época del año en que se haya producido, zona o país que se cultive el árbol, etc. Aunque las propiedades se gobiernan principalmente por su formulación habrá que tener en cuenta el uso final del producto. Tenemos por ejemplo, una formulación de piso de llantas, en que habrá que tener en cuenta - la gravedad específica, plasticidad, el módulo, la elongación y la fuerza tensil máxima a diferentes grados de envejecimiento. - Puede obtenerse mezclas desde condiciones extra suaves, hasta - llegar a la ebonita. Otra propiedad es su poder de asimilación de cargas. Poca resistencia a los aceites, a las grasas, a las condiciones atmosféricas debido a su no-saturación, a la llama, a las bajas y altas temperaturas, excelente resistencia a la -- abrasión a propiedades dieléctricas, etc.

## PROPIEDADES

Peso específico (g/cm <sup>3</sup> )	0.93
Rango de Dureza	
Shore A	20-100
Tensión en Kg/cm <sup>2</sup>	
a 20°C	281
Elongación % a 20°C	700
Temp. max. de servicio (°F)	212
Temp. min. de serv. (°F)	-65

## USOS

En llantas, en cámaras, en bolsas para vulcanizar llantas, en bandas transportadoras, en mangueras, en artículos tubulados y moldeados, en recubrimientos especiales, en tapetes, cables, en la industria del zapato, ligamentos, etc.

## V. RECUPERACION DEL HULE DE DESPERDICIO

Se habla de un material recuperado cuando éste puede ser extraído de los desechos para ser aprovechado y, en general, de todo cuanto puede rendir servicio después de haber sido considerado normalmente como perdido o inservible.

La recuperación es el procedimiento por el cual podemos retirar de subproductos, materiales que todavía pueden ser utilizables y adecuarlos para un determinado uso.

Por lo tanto podemos denominar de este modo a productos que no son, hablando con propiedad "regenerados", sino sencillamente desperdicios o residuos mejorados. Estos residuos o desperdicios son de dos clases: los de las fábricas de objetos de hule y los restos de artículos manufacturados.

Los residuos de las fábricas comprenden a su vez varias calidades, distinguiéndose los desechos prevulcanizados, los desechos prevulcanizados contaminados y los desechos vulcanizados contaminados o no.

Constituyen los residuos prevulcanizados aquellos que, aun conteniendo ya las materias de mezcla, se prevulcanizan, sin haber pasado por la operación de la vulcanización, - -

para "recuperarlos", basta, pues, darles un tratamiento físico y químico que consiste principalmente en refinarlo y agregarle ingredientes que requiere para estabilizarlo y usarlo en la composición de la mezcla nueva.

El caso que se estudia en este trabajo tiene sus características particulares, ya que en la captación de desperdicios de la Industria llantera, en particular las mermas, difícilmente puede disponerse de hules totalmente puros, siempre hay una mezcla de varios hules por muy pequeñas que estas sean, el material que se usará, será hule SBR.

Estos materiales, como se dijo anteriormente, tienen - cierto nivel de degradación o de vulcanización, el análisis de éstos dará la pauta para su tratamiento en la recuperación.

Debido a que estos materiales tienen diferentes grados de vulcanización, esto es, de diferentes formulaciones, dependiendo de su origen, será conveniente homogeneizarlos. El muestreo sólo es fácil si los materiales son perfectamente homogéneos.

#### 1. MUESTREO

El análisis que se realiza a los materiales es de suma importancia, por lo que la muestra que se analizará debe ser no solo homogénea, sino verdaderamente representativa del material que se va a utilizar.

La homogeneización se realiza en un molino abierto, - con el propósito de eliminar diferencias en las masas en cuanto a composición, densidad, dureza, etc. Una vez homogeneizada la masa se muestrea.

El muestreo consiste en obtener una pequeña cantidad;- cantidad de material que represente tan aproximadamente como -- sea posible la masa global del mismo.

El procedimiento a seguir será el siguiente:

Se recoge una cantidad de hule, de una manera sistemática de distintas partes de la masa de desperdicio, éstas masas por lo general contienen varios tipos de compuestos de hule SBR, ésto es, de diferentes formulaciones y distintos grados de prevulcanización (la experiencia empírica tiene un valor importante para el muestreo), la selección de material es con el objeto de reducir el tamaño de la masa y tener una muestra repre--sentativa de esta.

Puesto que la muestra final se ha de utilizar para hacer las pruebas, cuyos resultados decidirán el tipo de trata--miento que se dará a toda la masa del material, es evidente -- que están justificadas todas las precauciones que contribuyan a hacer que la muestra represente lo mejor posible a aquella.

## 2. VULCANIZACION

La vulcanización fué descubierta por Charles Goodyear-

en 1839 en forma fortuita, cuando por accidente cayó un trozo de hule en un recipiente que contenía azufre en solución a 170°, al darse cuenta de que este trozo flotaba en la solución lo examinó, observó que era un material totalmente elástico con características muy diferentes a las originales.

El objetivo principal de Goodyear era evitar la pegajosidad de los productos fabricados con hule, tratando de mejorar las cualidades de éste, con su descubrimiento realizaría lo que revolucionó desde entonces a la industria hulera.

La vulcanización es un fenómeno de reticulación tridimensional de las cadenas lineales del hule, mediante la formación de puentes intermoleculares.

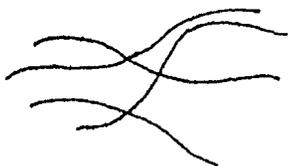
Las cadenas moleculares del hule crudo, mezclado con los diversos ingredientes necesarios, forman una masa carente de un orden definido; durante la vulcanización estas cadenas se unen por medio de enlaces más o menos regulares.

Los enlaces intermoleculares son de dos tipos: los puentes y las ligaduras. Los puentes están formados por moléculas o fragmentos de moléculas del agente vulcanizante unidos a carbonos de dos diferentes cadenas; en un hule vulcanizado es posible encontrar ambos tipos de enlaces.

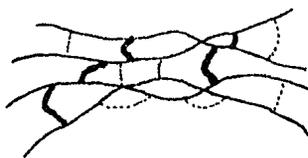
Los puentes de enlace están constituidos por los agentes vulcanizantes que químicamente son elementos bivalentes: azufre y su análogos o grupos orgánicos bifuncionales.

Las aportaciones modernas a la vulcanización han sustituido las mezclas simples de hule-azufre por mezclas que contienen acelerantes y activantes, con la misión de disminuir el tiempo necesario para la formación del reticulado, aumentando la eficiencia y reproductividad de los puentes de unión, así como el hecho importante de regular todo el proceso de vulcanización.

Las ligaduras entre carbón y carbón son originadas por radiaciones de alta energía, como los rayos gamma, o por sustancias capaces de formar durante la vulcanización, radicales libres monovalentes como peróxidos orgánicos, compuestos azo, muchos aceleradores, etc.



ESTRUCTURA MOLECULAR DEL HULE  
CRUDO.

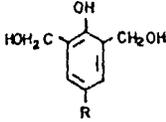


— puentes intermoleculares  
... Ligaduras C-C

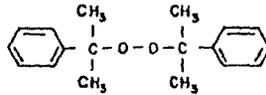
ESTRUCTURA MOLECULAR DEL  
HULE VULCANIZADO.

AGENTES VULCANIZANTES  
GENERADORES DE PUENTES

$S_x$   $x = 1, 2, \dots, 8$



AGENTES VULCANIZANTES  
GENERADORES DE RADICALES LIBRES  
RAYOS GAMA Y PEROXIDO DE DICUMILO



Los materiales que son estudiados en este trabajo tienen cierto grado de vulcanización y el conocer este grado, nos ubica en ciertos límites, los cuales dan la pauta para su tratamiento y recuperación, esto es, la cantidad de puentes de unión afecta de diferentes formas a las propiedades de un vulcanizado así por ejemplo, los valores máximos de fuerza de torsión coinciden en densidad de puentes a los de máxima resistencia a la abrasión; en cambio, para máximos valores de desgarre, existe menor proporción que aquellos, y para la resiliencia y baja temperatura de cristalización son convenientes mayores densidades de puentes.

Tendremos pues, compuestos muy acelerados (alto grado de vulcanización) regulares y faltos de aceleración (escasa vulcanización ó crudos).

### 3. PRUEBAS FISICAS (ASTM)

Como se mencionó anteriormente, los datos que se obtengan del análisis de la muestra, dará la pauta para realizar la recuperación.

En este análisis de las propiedades físicas del material a recuperar, se conocerán su calidad, o sea la efectividad con que puede cumplir su objetivo.

De acuerdo a lo anterior se realizará la recuperación conociendo las propiedades más importantes del material a recuperar que a continuación se mencionan:

	PRUEBAS ASTM
viscosidad	ASTM D 1646
densidad	ASTM D 297
abrasión (NBS)	ASTM D 1630-61
desgarre	ASTM D 624
flexión	ASTM D 1052-55
reometría	ASTM D-2084
envejecimiento (en Aire)	ASTM D 573
tracción	ASTM D 412-68
dureza	ASTM D 2240-68

### 3.1 VISCOSIDAD METODO ASTM D-1646.

Es una medida de la libertad de movimiento que tienen las moléculas entre sí de acuerdo a una fuerza cortante que se le aplica entre ellas, esto es, resistencia a deslizarse unas moléculas sobre otras. Pequeña en los gases y extraordinariamente grande en sólidos.

En una disolución la viscosidad es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero.

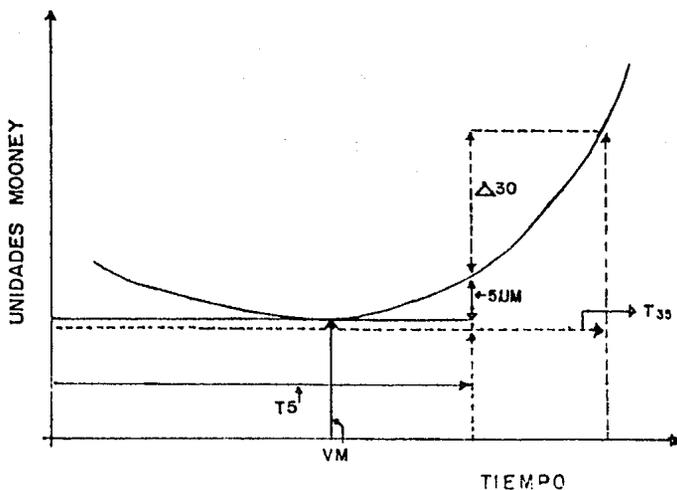
Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales.

Para nuestro estudio, la viscosidad de un compuesto de hule, es una medición de la forma en que el material se va comportando hasta llegar a vulcanizarse, debido a que contamos con materiales que tienen cierto grado de prevulcanización, serán variados los comportamientos y característicos de cada compuesto.

La determinación de la viscosidad se realizará en un viscosímetro Mooney el cual mide la viscosidad en función del tiempo, este también medirá los incrementos en el nivel de activación, aceleración, o retardación del compuesto.

La siguiente figura muestra la curva típica que se obtiene con el viscosímetro.

CURVA TIPICA OBTENIDA EN VISCOSIMETRO



UM - Unidades mooney

V.M.- viscosidad mínima

T5 - tiempo de inducción = V.M + 5 UM

T35 = velocidad de vulcanización o tiempo de curado

T35 = V.M + 35 (delta mooney)

$\Delta TL$  = tiempo de quemado =  $T_{35} - T_5$

condición de operación ML 1' + 4' c 100°

ML - rotor largo (para compuestos con baja dureza me-  
diana)

1' - 1 minuto de precalentamiento

4' - 4 minutos que es el tiempo de la prueba

c100°c - a una temperatura a 100°c.

Los viscosímetros trabajan con rotor, rotor grande o -  
chico. El tiempo de inducción de un compuesto es el requerido-  
para que la viscosidad de la muestra se eleve 5 unidades Moo--  
ney con el rotor grande o 3 unidades con el rotor chico. El --  
tiempo de vulcanización es el tiempo adicional necesario para -  
que la viscosidad suba 30 ó 35 unidades más en el rotor grande-  
y 17 unidades es más en el rotor chico.

### 3.2 DENSIDAD METODO ASTM D - 297

La densidad es una función directa de la composición -  
química. La densidad es una relación de masa por unidad de --  
volumen. Para determinar la densidad del material debe co- -  
nocer o encontrar su volumen como su peso. El volumen se de

determina por medio del procedimiento común consistente en desplazar una cantidad medida de un líquido inerte, esto en la substancia sólida.

Cuando un compuesto nos da una densidad menor a la especificada en su límite inferior, nos puede indicar que al compuesto le faltó que se le agregara algo de carga; si en cambio nos muestra una densidad mayor; es factible que al compuesto - se le haya agregado mayor carga.

Para el caso estudiado este parámetro es muy útil, ya que podemos tener una idea de la cantidad de componentes que - participan en gran parte del volumen o peso de la fórmula, y - cual puede influir en el resultado obtenido.

Con objeto de ejemplificar su uso, se muestra la forma de obtener la densidad, de una fórmula típica del compues--to, usado en las cámaras de llanta, cuya densidad es de 1.12 - (las especificaciones de densidad deben tener una tolerancia - de ± 0.02 con respecto a la densidad teórica de un compuesto)

## COMPUESTO PARA CAMARA DE AUTOMOVIL

MATERIAL	PARTES (g)	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	VOLUMEN PARCIAL (cm <sup>3</sup> )
BUTIL 215	100	0.92	108.70
N550 FEF	25	1.80	13.80
N 770 SRF	25	1.80	13.80
ZnO	5	5.40	0.93
PARAFINA	10	0.89	11.24
DTMT	1	1.44	0.69
MBT	0.5	1.52	0.33
AZUFRE	<u>2.0</u>	2.07	<u>0.97</u>
	168.5		150.46

## DENSIDAD TEORICA

Para calcular la densidad teórica, es necesario obtener el volumen parcial de cada uno de los materiales que intervienen en el compuesto; después se divide la suma de las partes totales que se pueden tomar como unidad de masa entre la suma del volumen parcial, esto da la densidad teórica.

$$\text{Densidad del compuesto} = \frac{\text{partes}}{\text{vol.par}} = \frac{168.5}{150.46} = 1.12$$

Densidad teórica = 1.12

Especificación debe marcar: 1.12 ± 0.02 g/cm<sup>3</sup>

Densidad de 1.10 a 1.14

(\*) las densidades, las especifica el fabricante.

### 3.3 ABRASION METODO ASTM D-1630 - 61

La abrasión se define como la resistencia que oponen los compuestos del hule al desgaste producido por materiales abrasivos; las suelas de los zapatos sufren un desgaste producido al caminar por contacto entre estos y el piso.

Un compuesto de hule presenta mayor resistencia a la abrasión, mientras más tiempo tarde en desgastarse.

La evaluación de la abrasión es específica para cada tipo de productos para su estudio se utilizará el Abrasímetro Estándar de la National Bureau of standards (NBS).

En todos los abrasímetros se mide el desgaste de hule, ya sea en porciento contra una muestra tipo con un desgaste de terminado representado por un número de vueltas del esmeril empleado.

Para tener una idea del comportamiento de un compuesto de hule en servicio, se requiere tomar referencias comparativas: es decir como se comporta un producto cuando se reporta una abrasión dada.

### 3.4 DESGARRE METODO ASTM D-624

Se define como la fuerza por unidad de espesor necesaria para propagar un corte en la dirección normal a la del esfuerzo aplicado ó iniciar el desgarre en sentido normal a la dirección del esfuerzo.

Este método es también de los del tipo comparativo, pues para poder correlacionarlo con problemas en servicio se requiere haber tenido un material normal y probado, llevarlo, a la boratorio y evaluarlo con esta prueba la resistencia al desgarre se mide en (Kg) kilogramos fuerza ó libras fuerza.

Se mide aplicando una fuerza de torsión a una probeta normalizada que tiene iniciado un corte transversal. La forma de la probeta dara la forma de corte y mide precisamente el esfuerzo requerido para llevar a cabo el desgarre.

### 3.5 FLEXION METODO ASTM D - 1052-55

La resistencia a la flexión de un material (frágil) resiliente es la capacidad de soportar la fatiga resultante de deformaciones repetidas, por doblado, extensión o compresión; esta fatiga puede dar lugar a diversas clases de fallas. El más común de estos es el conocido como "Agrietamiento por flexión" y que consiste en la formación de grietas superficiales por un-

repetido doblado o estiramiento de la probeta.

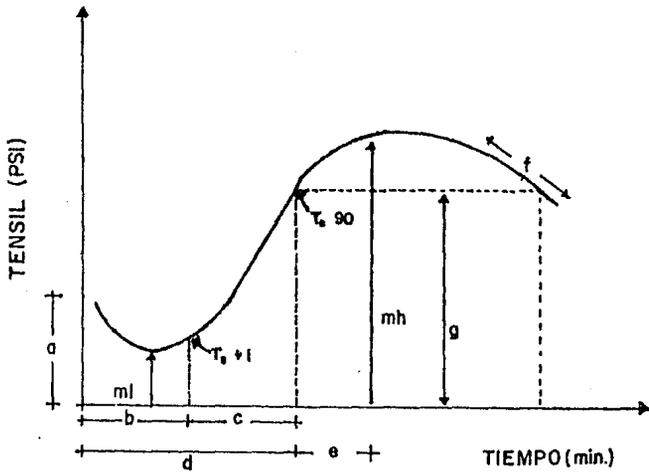
### 3.6 REOMETRIA METODO ASTM D-2084

Esta prueba se realiza a compuestos de hule para obtener:

a) Módulo original del compuesto, es la carga (en -- Lb/in<sup>2</sup> o Kg/cm<sup>2</sup>) que se tiene que realizar para llegar a un porcentaje preestablecido de alargamiento y es por consiguiente -- una medida de la rigidez del vulcanizado y de su grado de reticulación.

- b) Período de inducción o tiempo de quemado (Ts+1)
- c) Velocidad de vulcanización (Tc)
- d) Vulcanización óptima (Tc90)
- e) Vulcanización máxima
- f) Reversión
- g) Plateau o tiempo de estabilización (meseta)

La siguiente figura muestra una gráfica donde se hacen resaltar los puntos mencionados.



$$T_{s+1} = m_l + 1$$

$$T_{c90} = m_h - m_l \times 0.9 + m_l$$

$m_l$  - viscosidad mínima

$m_h$  - viscosidad máxima

El Reómetro tiene un rotor en forma bicónica (disco) - (1) y queda centrado dentro de la cavidad (3) por medio de un vástago (2) que pasa a través del lado (4) y que al mismo tiempo, sirve para transmitir el movimiento al rotor, este movimiento es oscilatorio, con una frecuencia de oscilación con el disco de 100 cpm (ciclo por minuto) el ángulo de oscilación puede ser:



Los resultados se grafican como unidades de escala reométrica (plg-Lb de torque) contra tiempo (minutos) en una gráfica que varía de tamaño de acuerdo con el modelo de reómetro -- -- El reómetro lo utilizaremos en el control de la calidad tanto-- para la materia prima (material a recuperar), como para el control de la recuperación y de las formulaciones para su proceso.

En el control de la materia prima, se obtiene la variación en viscosidad, grado de vulcanización y propiedades físicas.

### 3.7 ENVEJECIMIENTO METODO ASTM D-573

En este punto se estudian las propiedades de envejecimiento, estas determinaciones tratan de medir indirectamente la resistencia al deterioro que por el tiempo y el uso que puede sufrir un producto de hule.

Se basan en el cambio que experimentan las propiedades físicas de una probeta después de someterla a un tiempo dado -- (70, 100 o 120 horas) a un calentamiento en estufa a temperatura definida (100, 120 y 180°C).

Las propiedades analizadas son:

- a) Cambio en la tensión de ruptura
- b) Cambio en la elongación

c) cambio en dureza

d) cambio en módulo

Esto es comparar el mismo compuesto de hule antes y -- después de someterse al envejecimiento. El envejecimiento que se realiza en este trabajo es en estufa a 70°C de temperatura-- durante 70 horas en aire.

### 3.8 TRACCION METODO ASTM D - 412-68

Esta prueba también es conocida como tensión elongación y módulo. Las propiedades de tracción constituyen la indicación individual más importante de la resistencia de un material de hule.

Con este ensayo se determina la fuerza necesaria para romper la pieza al estirla y, además la capacidad de estiramiento antes de romperse.

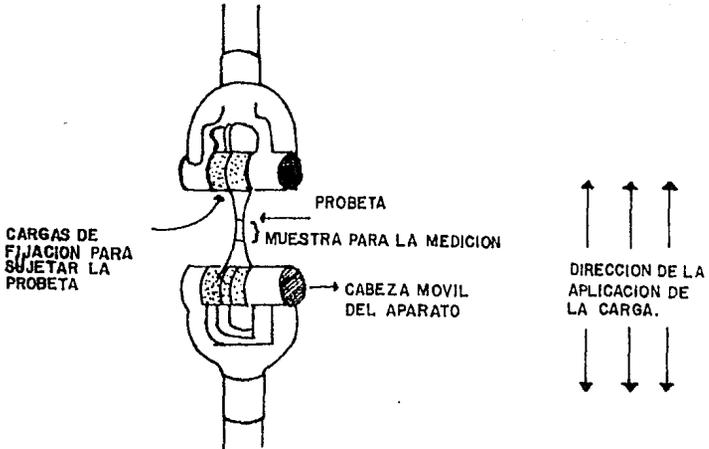
Tensión a la ruptura.- Se define como la fuerza por unidad de superficie seccional original (ya que al estirarse esta va reduciéndose) que tiene que ejercerse sobre el material-- en cuestión, para llegar a la ruptura de la pieza. Se acostumbra a dar en unidades  $\text{lb/in}^2$  ó  $\text{Kg/cm}^2$ .

ALARGAMIENTO O ELONGACION.- Mide el grado de estira--

miento que soporta una probeta normalizada antes de romperse bajo un esfuerzo de tensión. Por lo general se determina simultáneamente con la tensión de ruptura en la misma probeta. Se mide en (%) de longitud original entre dos marcas transversales de la probeta a una pulgada de distancia, esto es, se expresa en un (%) de incremento con respecto a la distancia original, en el momento de la ruptura.

MODULO.- es la fuerza por unidad de sección precisa para estirar una probeta hasta un valor determinado de alargamiento y es por consiguiente una medida de la rigidez del vulcanizado y de su grado de reticulación (para nuestro caso se usa un módulo a 100% y a 300% de elongación). Los aparatos que se utilizan para obtener las pruebas antes descritas son: los Dinamómetros denominados "Scott Tensil Tester" e Instron: ambos aparatos prueban probetas de hule sometienolas a un estiramiento.

## DISPOSITIVO PARA ENSAYO DE TRACCION



## 3.8 DUREZA METODO ASTM D- 2240-68

La dureza se define generalmente como la resistencia a la penetración de un punzon en un hule, los ensayos de dureza - dependen de la resistencia a la deformación plástica.

Una prueba rápida para ver como vulcaniza un material, es la prueba de dureza. Un material al que le hayan faltado algún o algunos agentes vulcanizantes o algún activador, reflejará lo anterior dando valores de dureza menor a lo especificado- en caso de que el faltante sea azufre, se podrá obtener una vulcanización parcial o de forma porosa con una dureza mucho menor

a lo especificado o no vulcanizar, cuando existe un contenido mayor de pigmentos, la dureza que se obtiene es mayor a la especificada.

Existen varios tipos de durómetros con sus marcas registradas como los Shore A y Wallace; todos son calibrados con la misma escala arbitraria de 0 a 100 (blando a duro).

#### 4. INFLUENCIA DE LOS DIFERENTES COMPONENTES EN LA FORMULACION

Será necesario conocer las propiedades y funciones de las materias primas que intervienen en la recuperación del hule de desperdicio; a continuación se presenta la influencia que tienen los diversos componentes en una formulación de recuperación.

#### CARGAS

Existen cargas reforzantes y cargas inertes, la función principal de estas cargas es alterar algunas cualidades de los hules a conveniencia de las características que se estén buscando en el compuesto final del hule, ésto es; el hule puede ser modificado para tener resistencia a ciertas propiedades dinámicas o aumentar su volumen.

Podemos decir que un hule ha sido reforzado cuando se ha logrado la modificación de una o más de sus propiedades mediante la incorporación de sustancias finamente divididas.

La otra clase de estos materiales, son los que se usan como relleno (cargas inertes); son principalmente diluyentes y básicamente se utilizan para abaratar los productos del hule.

Estos materiales afectan; la velocidad de vulcanización, la viscosidad, dureza, densidad, propiedades físico-dinámicas, etc.

Las cargas reforzantes son sustancias isotrópicas, en las que se encuentran los negros de humo de baja estructura, -- el óxido de zinc el óxido de hierro rojo, litopón, óxido de -- magnesio, carbonato de calcio, hule crudo y regenerado, dióxido de silicio, etc.

Las cargas inertes son sustancias anisotrópicas, en este grupo encontramos al carbonato de magnesio, los caolines, barritas, hule vulcanizado, talcos, arcillas, etc.

Han sido enunciadas varias teorías tratando de explicar las causas mediante las cuales se consigue el reforzamiento de un hule, en seguida se presentan las teorías que a mi juicio son las más aceptables para entender el funcionamiento de estas

sustancias en el hule.

#### TEORIA DE WEIGAND<sup>(5)</sup>

Esta teoría establece la existencia de una red formada por las partículas reforzantes entre la red de la macromolécula, esto por la fuerte afinidad de naturaleza físico-química, entre el reforzante y las macromoléculas, estas redes de los reforzantes se ubican en los espacios libres a su vez se incrementan el reforzamiento al aumentar la concentración de éstos y éstas cargas se depositan en los espacios libres de la macromolécula - hasta llegar a una concentración óptima", una adición posterior de carga, tiende a separar las moléculas del hule provocando la pérdida de algunas propiedades.

#### TEORIA DE FLEMMERT

Esta teoría pretende dar explicación al aumento de la resistencia a la ruptura producida por la incorporación de sustancias reforzantes.

Flemmert vislumbra la existencia de partículas de carga demasiado grandes para ser englobadas por las cadenas de hule. Sin embargo cuando el tamaño de la partícula se aproxima a cierto tamaño crítico, estas pueden entonces colocarse dentro de los espacios limitados por varias cadenas de hule enlazadas-

merced a la vulcanización.

De modo general, casi todas las teorías concuerdan con la idea de que las partículas de hule envuelven a casi todas las partículas del reforzante, siendo entonces el grado de reforzamiento una función de la magnitud de las funciones interfaciales desarrolladas.

#### PLASTIFICANTES

Se encuentran varios tipos de sustancias las cuales por lo regular ayudan a hacer más procesable el hule en el molino a incrementar la cantidad de cargas en el hule, dan una buena dispersión de éste, etc. De acuerdo a su porción de éste tipo de sustancias en el compuesto afecta ciertas características; si es alto su proporción se obtiene vulcanizados suaves.

En cantidades excesivas pueden provocar el rompimiento de moléculas del hule por cualquier medio, consecuentemente reducen la dureza y módulo principalmente y en otras ocasiones elongación, tensión y envejecimiento.

Los plastificantes se pueden utilizar para reducir la viscosidad y la propiedad conocida como nervio de los hules, se puede decir que son materiales que cuando se agregan al hule, hacen su mezcla menos viscosa, pueden hacer más elásticos los compues-

tos vulcanizados, otros pueden endurecer los objetos vulcanizados, pueden provocar un efecto retardante en la vulcanización del hule.

Los efectos que producen los podemos clasificar en físicos y químicos.

**EFFECTOS QUIMICOS.-** Modifican principalmente las cadenas moleculares. Todos los hules están constituidos por cadenas cuyas dimensiones son unas mayores que otras, para poder hacer que el hule fluya, se necesita que las cadenas se orienten paralelamente a la dirección del flujo y fluyen cuando se deslizan unas cadenas con respecto a otras; es claro que necesitamos aplicar una fuerza mucho mayor, para obtener igual flujo cuando las cadenas son de mayor dimensión.

**EFFECTOS FISICOS.-** Modifican las propiedades físicas del flujo de los hules sin modificar mayormente la estructura molecular de los mismos.

Actúan como lubricantes intermoleculares, tanto en el hule crudo como en el vulcanizado.

Su efecto se puede resumir en los siguientes puntos:

- Disminuye la viscosidad del hule

- Reducen la pegajosidad en el molino
- Suministra lubricación para mejorar la extrusión, el moldeo y otras operaciones de conformación.
- Reducen la temperatura del mezclado, etc.

#### RETARDADORES

Estos retardan o retrasan la reacción de reticulación, o, en otras palabras, extiende el tiempo de inducción, esto es, protege los compuestos de hule de una prevulcanización.

Estos materiales pueden afectar en el grado de vulcanización, afectan propiedades mecánicas y de envejecimiento. El buen cálculo de estos productos en la fórmula, da como resultado una excelente seguridad de proceso, una mala medida de estos materiales puede provocar prevulcanizaciones en ciertas zonas del compuesto de hule, haciéndolo inservible para el uso a que ha sido diseñado.

La función principal de estos compuestos la podemos resumir de la siguiente forma:

- Control de seguridad de proceso sin influencia sensible sobre las características de la vulcanización y las propiedades del vulcanizado.

- Aplicación eficaz con una amplia gama de ingredientes que intervienen en la formulación del compuesto del hule.

- Inexistencia de efectos colaterales tales como porosidad, manchado, etc.

- Aumento en la productividad del proceso industrial.

- Recuperación de compuestos con seguridad marginal de proceso.

De manera general las sustancias orgánicas ácidas que se usan como retardadores son: ácido salicílico, benzoico, anhídrido-ftálico.

## VI. PARTE EXPERIMENTAL

### I. CARACTERISTICAS DEL HULE DE DESPERDICIO

De todas las fábricas llanteras se obtienen, hules de desperdicio que es la principal fuente de abastecimiento, la recolección puede ser directa de la fábrica, de tiraderos industriales y/o locales de pepenadores.

Para la industria llantera no es atractivo la recuperación de estos subproductos, debido al alto costo que representa para ésta.

Para conocer las características del hule de desperdicio, se tomó una muestra representativa de una masa prevulcanizada, ésta muestra se obtuvo de acuerdo a la forma de muestreo que se expuso en el capítulo anterior, se realizó el siguiente análisis de sus propiedades:

- Físico - dinámicas y envejecidas
- Reométricas

(Se ha observado que estos materiales tienen pequeñas zonas completamente vulcanizadas, en algunos casos llegan a abarcar hasta un 90% de la masa total).

De esta forma se analizaron en la fábrica varios lotes que provenían de diferentes lugares de abastecimiento, obteniéndose la siguiente clasificación de los hules prevulcanizados.

- a) MUY ACELERADOS
- b) REGULARES
- c) FALTOS DE ACELERACION

A continuación se presentan las tablas de los resultados obtenidos del análisis de los materiales de desperdicio, -- clasificandolos de acuerdo a sus propiedades físico-dinámicas, -- envejecidas y reométricas.

El objetivo de clasificar los desperdicios de ésta forma, es con el propósito de ubicar a cualquier material, que -- presente características semejantes para su posterior tratamiento de recuperación.

Se muestra también las gráficas de las pruebas reométricas de materiales de las tres clasificaciones.

TABLA 4. RESULTADOS TÍPICOS DE MATERIALES DE DESPERDICIO DE  
COMPAÑÍAS LLANTERAS SIN TRATAR

A) COMPUESTOS MUY ACELERADOS

No. de Compuesto:	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>	a <sub>8</sub>
<u>PROPIEDADES FÍSICAS</u>								
Dureza (Shore A)	70	70	70	70	80	80	80	80
Módulo A 100% (kg/cm <sup>2</sup> )	97	77	84	74	86	67	108	80
Tensión a la Ruptura (kg/cm <sup>2</sup> )	120	165	210	120	196	185	174	148
Elongación a la Ruptura (%)	154	210	350	260	110	151	200	200
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.32	1.26	1.22	1.37	1.45	1.21	1.27	1.20
Desgarre (KN/m)	28	29.5	27.3	29.1	28.21	32.86	30.05	29
<u>PROPIEDADES ENVEJECIDAS</u>								
En aire a 70 h y 100° C								
Cambio en Dureza (puntos)	+4	+3	+5	+8	+6	+2	+5	+5
Cambio en Módulo A 100% (%)	+10	+12	+11	+10	+10	+15	+13	+12
Cambio en Tensión (%)	-9	-10	-10	-18	-6	-9	-7	-20
Cambio en Elongación (%)	-24	-42	-30	-35	-43	-35	-41	-20
<u>FLEXION ROSS</u>								
No. de ciclos	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000
Desarrollo al Corte (%)	100,	125,	100,	140,	120,	150,	120,	140,
<u>ABRASION</u>								
Índice NBS (%)	95	90	100	103	99	95	90	91
<u>RHEOMETRIA:</u>								
Viscosidad Mooney ML4'C 100°C (lb-in)	68	72	53	61	65	55	53	62
Tiempo óptimo de vulcanización								
tc-90 (min)	8	5	10	10	9	11	10	7
Tiempo de Inducción Ts+1 (min)	1.53	0.53	1.03	2	0.54	1.08	1.20	1.03

TABLA 5. RESULTADOS TÍPICOS DE MATERIALES DE DESPERDICIO DE  
COMPAÑÍAS LLANTERAS SIN TRATAR

B) COMPUESTOS REGULARES

No. de Compuesto	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	b <sub>4</sub>	b <sub>5</sub>	b <sub>6</sub>	b <sub>7</sub>	b <sub>8</sub>
<u>PROPIEDADES FÍSICAS</u>								
Dureza (Shore A)	50	50	50	50	60	60	60	60
Módulo A 100% (kg/cm <sup>2</sup> )	26	40	35	39	20	32	25	41
Tensión a la Ruptura (Kg/cm <sup>2</sup> )	120	91	110	90	86	86	119	80
Elongación a la Ruptura (%)	418	395	329	300	420	330	410	320
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.12	1.15	1.19	1.16	1.15	1.12	1.11	1.2
Desgarre (KN/m)	24.9	36.09	25.4	33.9	23.01	36.5	34.5	46.0
<u>PROPIEDADES ENVEJECIDAS</u>								
En aire a 70 h C 100°C								
Cambio en Dureza (puntos)	+4	+10	+12	+4	+13	+9	+6	+5
Cambio en Módulo A 100% (%)	+53	+34	+80	+20	+20	+69	+54	+40
Cambio en Tensión (%)	+14	+10	-10	0	-13	+3	+8	0
Cambios en Elongación (%)	-24	-20	-35	-30	-20	-33	-24	-30
<u>FLEXION ROSS</u>								
Nº. de Ciclos	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000
Desarrollo al Corte (%)	100	50	150	100	150	50	100	150
<u>ABRASION</u>								
Índice NBS (%)	89	100	103	95	100	98	80	85
<u>RHEOMETRIA-</u>								
Viscosidad Mooney (lb-in)	49	55	50	56	48	56	55	46
Tiempo de Vulcanización T <sub>90</sub> (min)	7	8	8	10	10	7	9	10
Tiempo de Inducción TSH (min)	1.0	2.0	1.50	0.56	1.55	1.12	0.55	1.14

TABLA 6. RESULTADOS TÍPICOS DE MATERIALES DE DESPERDICIO DE COMPAÑÍAS LLANTERAS SIN TRATAR

C) COMPUESTOS FALTOS DE ACELERACION

NO. DE COMPUESTO	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	c <sub>4</sub>	c <sub>5</sub>	c <sub>6</sub>	c <sub>7</sub>	c <sub>8</sub>
<u>PROPIEDADES FISICAS</u>								
Dureza (shore A)	30	30	30	30	40	40	40	40
Módulo c100% (Kg/cm <sup>2</sup> )	23	25	30	40	20	25	35	40
Tensión a la ruptura (Kg/cm <sup>2</sup> )	35	55	30	40	30	40	50	70
Elongación a la ruptura (%)	410	420	400	520	410	600	490	390
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.152	1.148	1.153	1.153	1.15	1.149	1.152	1.15
Desgarre (KJ/m)	23.5	20.5	21.0	22.1	23.01	24.01	20.0	21.0
<u>PROPIEDADES ENVEJECIDAS</u>								
En aire 70°C 100%c.								
Cambio en dureza (puntos)	+10	+72	+12	+8	+9	+10	+5	+4
Cambio en módulo c100% (%)	+40	+30	+60	+80	+30	+20	+25	+68
Cambio en tensión (%)	+5	+4	+10	+15	+5	+9	+10	+12
Cambio en elongación (%)	-10	-3	-12	-15	-10	-15	-20	-25
<u>FLEXION ROSS</u>								
No. de ciclos	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000
Desarrollo al corte (%)	100	80	50	0	50	50	100	0
Abrasión indice NBS (%)	88	90	85	91	89	90	89	89
<u>RHEOMETRIA</u>								
Viscosidad Mooney (lb-in)	22	23	25	20	21	23	24	25
Tiempo óptimo de vulcanización Tc90/min.)	12	10	8	9	9	13	12	11
Tiempo de inducción Ts + 1 (min)	2	1.53	1.40	1.35	1.52	1.20	1.10	1.46

A continuación se presenta una tabla con los rangos característicos de cada clasificación y su comparación.

TABLA 7. DATOS COMPARATIVOS DE PROPIEDADES FISCO-DINAMICAS DE MATERIALES DE LA CLASIFICACION DE DESPERDICIOS

<u>COMPUESTO</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	MUY ACELERADO	REGULAR	FALTO DE ACELERACION
PROPIEDADES FISICAS			
Dureza (Shore A)	70-90	50-60	30-40
Modulo a 100% en kg/cm <sup>2</sup>	75-100	25-40	20-40
Tensión (Kg/cm <sup>2</sup> )	175-200	74-120	30-70
Elongación %	125-350	300-400	390-600
Viscosidad			
Lb-in	55-65	45-55	20-35
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.2-1.35	1.15-1.25	1.0-1.2
Desgarre (KN/m)	27-32	23-46	20-24
Flexión (desarrollo al corte en 200,000 ciclos)	100-140	50-150	0-100
Abrasión NBS (%)	90-100	80-100	85-90

Podemos observar que éstos materiales presentan diferencias en sus propiedades físicas, y es conveniente definir que propiedades son necesarias modificar para que cumplan las especificaciones requeridas para el producto deseado, que en este caso son las botas de hule.

El conocer las características de los materiales de -- desperdicio y las especificaciones que se requieren para el producto terminado, será el punto de partida para diseñar su formulación y proceso de recuperación.

## 2. FORMULAS TENTATIVAS PARA LA RECUPERACION DE MATERIALES DE DESPERDICIO

El objetivo principal de obtener un producto de hule - que llene las especificaciones requeridas, es la condición pre-establecida para obtener la calidad del mismo.

La calidad la referimos a la adecuación que tiene el - hule recuperado con respecto a su uso, en la fabricación de botas de hule.

Las especificaciones requeridas para la fabricación de botas de hule son las siguientes:

Dureza (Shore A)	60 $\pm$ 3
Tensión (Kg/cm <sup>2</sup> )	90 a 160
Elongación %	350 a 490
Abrasión NBS (%)	80 a 100
Flexión (a 200,000 ciclos) desarrolla al corte en%	0 a 100
Desgarre (KN/m)	mayor a 25

Si se observa las características de los desperdicios, solo cumplen con algunas de las especificaciones para el producto terminado.

Los obstáculos que se presentan para la utilización de éstos materiales directamente en proceso de manufactura sin lugar a duda son los siguientes:

- La existencia de zonas vulcanizadas (en forma de grumos) que provocan la degradación del material. (19)

- El peligro latente, de que el material se quemara (vulcanice totalmente) en proceso.

Tomemos en cuenta que los ingredientes originales de los desperdicios tienen cierta influencia en el compuesto.

Los puntos mencionados anteriormente son de fundamental importancia para la elaboración de la fórmula de recuperación.

Por otra parte se desean obtener materiales que presenten seguridad en su proceso, así como un producto económico, por lo que se emplea algo de cargas reforzantes, plastificantes y retardadores para modificar las características originales de los hules de desperdicio.

Las fórmulas que presento a continuación, son resultado de la experiencia adquirida en la fábrica donde se desarrolló - éste trabajo.

<u>COMPUESTO</u>	(a) MUY ACE- LERADO	(b) REGULAR ACELERACION	(c) FALTO DE ACELERACION
<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES POR CIENTO DE HULE</u>		
Hule de Desperdicio	100	100	100
Cargas	50-200	70-220	100-300
Plastificantes	10-50	10-50	5-50
Retardadores	0.2-1.0	0.2-1.0	0.2-1.0

A continuación se presenta una tabla comparativa de -- los resultados de los materiales recuperados, se presenta tam- -- bién, una gráfica comparativa de pruebas reométricas de las - - tres clasificaciones.

TABLA 9. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA RECUPERACION DE MATERIALES

TIPO DE COMPUESTO	(a) MUY ACELERADO					(b) REGULAR ACELERACION					(c) POCA ACELERACION				
No. de compuesto	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
<b>PROPIEDADES FISICAS:</b>															
Dureza (shore A)	63°	60°	64°	59°	62°	55°	53	58°	62°	60°	55°	57°	58°	60°	62
Módulo 100% (Kg/cm <sup>2</sup> )	21.74	34	39	35	20	36	14.47	26	28	32	7	18	26	25	28
Tensión a la ruptura (Kg/cm <sup>2</sup> )	156.69	116.1	146	132	146	96.2	82.04	148	144	129	163	126	148	130	124
Elongación a la ruptura (%)	394	418	350	360	440	376	373	370	380	350	500	440	370	390	410
Gravedad específica	1.1742	1.460	1.124	1.19	1.16	1.1641	1.126	1.121	1.152	1.120	1.104	1.129	1.115	1.16	1.12
Desgarre (KN/m)	32.86	29.36	26.3	29.1	30.05	28.54	25.47	33.4	28.5	31.6	30.1	29.03	31.7	32.5	31.05
<b>PROPIEDADES ENVEJECIDAS EN:</b>															
Aire 70h 100°C															
Cambios en dureza (puntos)	+5	+2	+3	+8	+4	+3	0	+1	+3	+9	+9	+1	+4	+2	+10
Cambio en módulo 100% (%)	+17	-15	+10	+7.0	+5.3	-17	+19.19	-3	-2	+6.9	+2.0	+3.4	+4	+2.9	+15
Cambio en Elongación (%)	+20	-11.62	-1	0	+14	-2.91	+12.78	-4	-3	+3	-13	+9	-16	+5	-8
Cambio en elongación (%)	-20	-32.47	-23	-46	-24	-22.46	-4.29	-12	-32	-33	-11	-18	-10	-15	-10
<b>ELIXION ROSS:</b>															
No. de ciclos Desarrollo al corte (%)	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,00
	90	96	50	0	0	50	100	45	32	15	24	31	28	14	0
<b>ABRASION NBS:</b>															
Indice NBS (%)	100	103.56	90	95.26	80	74.29	84.81	91	99	96	81	91	85	90	109
Viscosidad NL 4' 100°C	41	31	39	19	49	29	56	50	36	39	28	43	50	45	30
<b>REOMETRIA:</b>															
Tiempo óptimo de vulcanización Tc 90 (min)	10.25	11.5	8	9	13	4.7	8.20	12	14	10	12	15	13	15	16
Tiempo de inducción Ts+1 (min)	2.	2.33	1.59	2.05	2.05	1.52	2.05	2.50	2.30	2.10	2.50	2.30	2.40	2.0	2.5

### 3. PROCESO DE RECUPERACION

Se realizó el experimento de recuperación con 100 Kg - de hule de desperdicio, debido a que es la capacidad del equipo donde se efectúa la recuperación (estos materiales provienen de depósitos y tiraderos industriales).

#### REFINACION

El material de desperdicio, se trató en un molino abierto-molino refinador- que es un molino de rodillos de longitud - corta pero de diámetro muy grande que puede cerrarse casi por - completo. Se habla de un molino refinador, por que éste separa el material puro o más fino, de los desechos e impurezas.

El material se pasó a través de los rodillos del molino, los cuales se cerraron lo más que se pudo; las partes vulcanizadas se fueron por completo a las orillas de los rodillos de donde se extrajeron y se separaron. El compuesto ya exento de grumos vulcanizados se preparó para su homogeneización y laminación.

El material incorporado al molino, fué lo suficiente - para formar una especie de "banco" a lo largo de la abertura entre los rodillos.

## HOMOGENEIZACION DEL MATERIAL

Se abrió el molino y se paso el hule entre los rodillos, para ello se realizaron cortes alternos a la banda que se formó, el material se sacó enrollado y se paso el hule de nuevo a través de los rodillos varias veces para su homogeneización completa.

Se abrieron nuevamente los rodillos y se laminó el material al espesor deseado.

## RECUPERACION O DILACION

Este procedimiento se realizó en molino mezclador - - abierto. Se ajustó el molino para dar un espesor determinado, con el fin de adicionar los ingredientes necesarios para disminuir la prevulcanización, estos materiales fueron los siguientes.

- Cargas
- Plastificantes
- Retardadores

El compuesto así refinado (exento de nudos vulcanizados y homogeneizado) fué sometido a una prueba de viscosidad y grado de vulcanización en el Reómetro y propiedades físicas, -



Foto No. 5 y 6. desperdicios de hule

el propósito de esto es clasificar el compuesto en cualquiera de los siguientes tipos:

- a) Muy acelerado
- b) Regular
- c) Falto de aceleración

Cualquier material que tratemos de recuperar, estará englobado en cualesquiera de las tres categorías anteriores.

Una vez obtenidos los resultados del análisis, se pudo ubicar el compuesto en uno de los tres puntos de clasificación -- y calcular la cantidad de ingredientes necesarios para su recuperación, en consecuencia su tiempo de quemado o inducción y las -- características de vulcanización.

Los ingredientes para la recuperación, fueron adicionados en el mezclador abierto, luego de haberse iniciado el ciclo.

#### LAMINACION

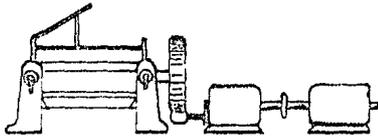
El material una vez recuperado, se laminó para darle - las dimensiones deseadas para su mezclado y transformación a - - producto terminado.

# PROCESO DE RECUPERACION DE DESPERDICIO.

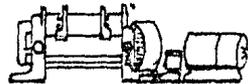
DESPERDICIOS DE HULE  
DE INDUSTRIAS LLANTERAS

( PROVENIENTES DE TIRADEROS  
INDUSTRIALES Y/O INDUSTRIAS  
LLANTERAS )

MATERIAL AUXILIAR  
PARA RECUPERACION



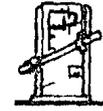
MOLINOS REFINADORES  
(REFINACION Y HOMOGENEIZACION)



MOLINOS MEZCLADORES  
(INCORPORACION Y MEZCLADO  
DE INGREDIENTES)



LAMINACION  
DE MEZCLAS



CORTADO  
DE  
LAMINAS



ALMACEN

Las fotos que a continuación se presentan dan una idea más clara de como se fué transformando el hule de desperdicio - hasta producto recuperado (las fotos, fueron tomadas a la superficie del material a un grado de 10x, o sea a un aumento de diez veces su tamaño).

Esta prueba en general se utiliza para materiales crudos (no vulcanizados) y en ellas se observa la dispersión de -- los ingredientes en el hule, o sea que tan bien se ha hecho la mezcla.

FOTO No. 7. Material de desperdicio, en esta foto se puede observar los grumos vulcanizados o prevulcanizados, se -- puede notar el agrupamiento de éstos, esta formación de grumos -- pudo ser originada, por la concentración de acelerantes y/o exceso de temperatura en la zona.

FOTO No. 8. Material refinado. Se puede observar que se ha quitado casi por completo los grumos vulcanizados quedando uno que otro muy disminuido.

FOTO No. 9. Material recuperado. Se puede observar -- la dispersión de los ingredientes de la formulación, colocándose en cierta dirección, tal vez debido a las cargas reforzantes isotrópicas, o ha la forma de mezclado de la misma.

FOTOS TOMADAS EN MICROSCOPIO A SUPERFICIES DE  
MATERIALES DE HULE (Grado 10<sup>X</sup>)

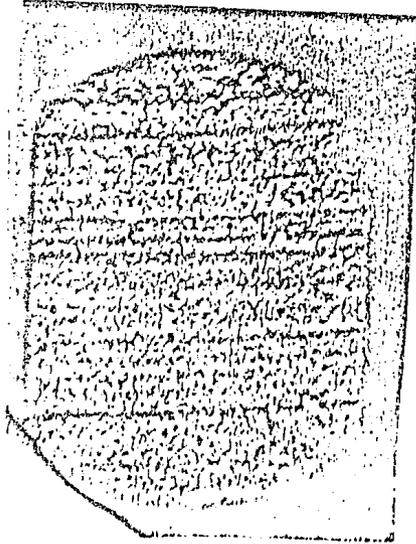


Foto N° 9  
MATERIAL RECUPERADO

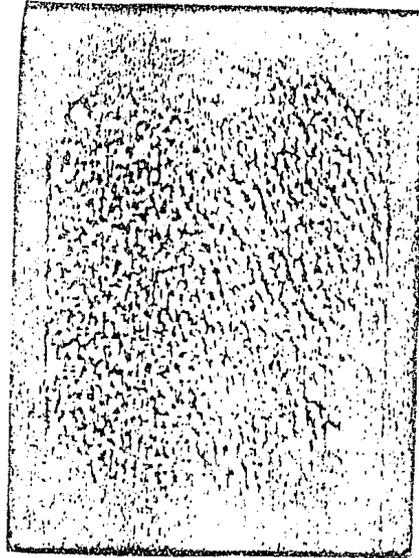


Foto N° 8  
MATERIAL REFINADO

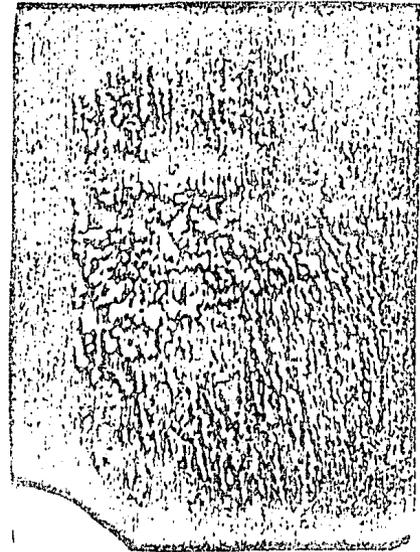


Foto N° 7  
MATERIAL DE DESPERDICIO

## 4. FABRICACION DE BOTAS DE HULE

## DEPARTAMENTO DE PESADO

En este departamento se pesan los diferentes ingredientes de la fórmula, se realiza el pesado en básculas de distintas capacidades de acuerdo al peso que marque la fórmula -- que se va a preparar.

## MEZCLA DE COMPUESTOS

El mezclado del hule es una operación mecánica que se utiliza para introducir al hule todos los materiales (la experiencia del molinero, es importante para trabajar el material -- que utilizamos en este trabajo experimental, el mezclado debe -- ser lo más rápido posible y a temperaturas bajas en los rodillos del molino, un mal manejo de mezclado provoca la prevulcanización), pigmentos de que consta una fórmula para dar unas propiedades determinadas. Este se realiza para nuestro estudio en molino abierto de rodillos.

## LAMINADO

En esta operación se dá al compuesto el espesor deseado para su preforma, esta operación puede ser en calandrias o -- molinos laminadores.

Se utiliza para el trabajo experimental molino lamina-

dor, éste simplemente plancha el hule y le da el espesor requerido para su preforma.

#### PREFORMADO

Se dá la forma al material laminado de las dimensiones necesarias requeridas para el molde, éstas dimensiones son características para cada tipo de molde, el buen diseño de la preformada poca cantidad de desperdicios por rebaba, para ello se utilizan suajes que cortan el material con el volúmen mínimo posible para evitar exceso de compuestos en la vulcanización.

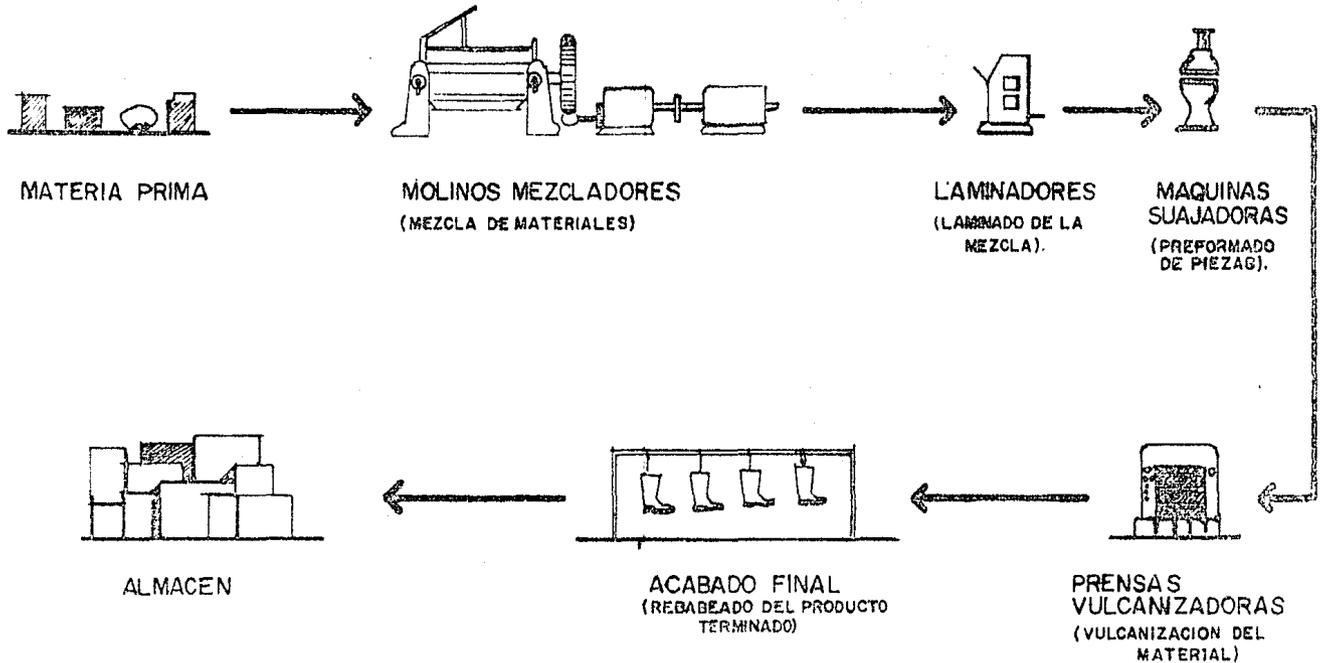
#### VULCANIZADO EN PRENSAS

La vulcanización se realiza en prensas, las cuales exigen el uso de moldes cuyo diseño permite la obtención de piezas que casi salen listas para su posterior uso. El calor es transmitido por las platinas, las cuales calientan el molde, el calor es suministrado por medio de vapor de agua o electricidad.

#### ACABADO FINAL

El acabado final consiste en rebajar el excedente de las piezas de hule después de vulcanizar; para ello se emplean tijeras rectas, navajas de varios tipos y/o máquinas denominadas desviradoras.

# PROCESO DE FABRICACION DE BOTAS DE HULE.



A continuación se presenta un análisis comparativo de formulaciones donde se ha utilizado compuestos recuperados y -- virgenes.

TABLA 10  
FORMULAS EMPLEADAS PARA LA FABRICACION DE  
BOTAS DE HULE

COMPUESTO	MATERIAL RECUPERADO	MATERIAL VIRGEN
INGREDIENTES	PARTES POR CIEN DE HULE (PCH)	
SBR-virgen	-----	100
SBR-recuperado	100	-----
MEZCLA DE CARGAS	250	100
PLASTIFICANTE	15	15
ACTIVADORES (mezcla)	-----	8
ACELERADORES (mezcla)	0.75	2.75
ANTIDEGRADANTES (antio- zonante y/o antioxidante)	1.5	2.5
RETARDADOR	0.5	0.5
T O T A L	367.75	231.25
PROPIEDADES FISICAS		
Dureza (Shore A)	60	60
Módulo a 100% <sup>2</sup>	19.1	17.5
Tensión (Kg/cm <sup>2</sup> )	116.1	103
Elongación %	418	500
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.14	1.12
Desgarre (KN/m)	29.36	39.5

PROPIEDADES ENVEJECIDAS  
en aire a 70 hrs y 100°C

Cambio en dureza (puntos)	+2	+5
Cambio en módulo a 100%	+5.3	+4.1
Cambio en tensión (%)	-11.62	+16.72
Cambio en elongación (%)	-21.5	-13.3

## FLEXION ROSS

Nº de ciclos	200.000	200,000
Desarrollo al corte (%)	0	0

## ABRASION

Indice NBS (%)	96	95.1
----------------	----	------

## REOMETRIA

100cpm-3° arc-160°C/320°F

Tiempo de vulcanización		
TC 90 (min)	5.0	6.25
Tiempo de inducción		
Ts+1 (min)	2.0	4.4
Viscosidad ML4' a		
100°C/212°F	28	25



Foto 10. Almacén de Material Recuperado



Foto 11. Mezclado de Material Recuperado



Foto 12. Bota semiterminada (todavía en molde)



Foto 13. Producto Terminado

## VII CONSIDERACIONES ECONOMICAS

El éxito de un proceso industrial no se basa solamente en su eficiencia, este va aunado con las consideraciones económicas, a continuación se presentan las consideraciones económicas más sobresalientes para escoger el material que más convenga, ya que se toma como hecho la sustitución de un material virgen por uno recuperado, y que los dos cumplen con las consideraciones del diseño.

## FORMULA ORIGINAL PARA BOTAS DE HULE

INGREDIENTES	PARTES (Kg)	PRECIO*/Kg	PRECIO PONDERADO
SBR 1502	100	650.00	65,000.00
Negro de Humo (ISAF)	50	470.00	23,500.00
Silprec U-21	30	45.00	1,350.00
Caolin	20	25.00	500.00
Aceite de proceso	15	380.00	5,700.00
ZnO (óxido de zinc)	5	502.00	2,510.00
Ac. esteárico	3	564.00	1,692.00
Acelerador lario	2	2,435.00	4,870.00
Acelerador 2ario	00.75	2,745.00	2,058.75
Antioxidante	1.5	4,730.00	7,095.00
Retardador	0.5	1,233.00	616.50
Antiozonante	0.5	4,520.00	2,260.00
Azufre	3	123.00	369.00
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	231.25		117,520.75

$$\frac{117,520.75}{231.25} = 508.19 \text{ \$/Kilogramo}$$

Precio del kilogramo de hule para botas es de \$ 508.19  
 \* Precio al mes de julio de 1986 por Kg. de material.

## FORMULA PARA BOTAS CON HULE DE DESPERDICIO

INGREDIENTES	PARTES (Kg)	PRECIOS/Kg	P/P PRECIO PONDERADO
Hule de Desperdicio	100	380.00	38,000.00
Mezcla de cargas	250	324.00	81,000.00
Plastificante	15	380.00	5,700.00
Antioxidante	1.5	4,730.00	7,095.00
Retardador	0.50	1,233.00	616.50
Aceleradores (mezcla)	0.75	5,580.00	4,185.00
	<u>367.75</u>		<u>136,596.50</u>

$$\frac{136,596.50}{367.75} = 371.43 \text{ \$/Kilogramo}$$

Precio de kilogramo de hule para botas es de \$371.43 con material de desperdicio.

$$\text{Diferencia } 508.19 - 371.43 = \frac{136.76}{\text{\$/Kilogramo}}$$

el peso del par de botas es de 2.100 kg sin rebaba tomaremos un 3% de rebaba que es el indicado para el diseño del producto, tendremos por lo tanto:

$$2.100 + 0.063 = 2.163 \text{ Kg de material terminado.}$$

## COSTOS DE FABRICACION PARA UN PAR DE BOTAS

	PRODUCTO ORIGINAL	PRODUCTO CON MAT. RECUPERADO
<u>COSTOS DIRECTOS:</u>		
Materia prima	\$ 1,099.21	\$ 803.40
Mano de obra directa	312.00	312.00
Depreciación-maquinaria	39.00	39.00
	<hr/>	<hr/>
	1,450.21	1,154.4

GASTOS INDIRECTOS

Gastos generales de fabricación  
(asignados):

Depreciación de planta, seguros, impuestos, etc.	33.21	33.21
Mantenimiento del edificio	11.07	11.07
Servicio público	20.29	20.29
Servicios administrativos	206.64	206.64
Departamento de servicio asignado	97.00	97.79
	<hr/>	<hr/>
	369.00	369.00

\* COSTO TOTAL DE TRABAJO \$ 1,819.21 \$ 1,523.4  
POR PAR DE BOTAS.

\* El valor de los costos es al mes de julio de 1986.

El precio de nuestro producto en el mercado fluctúa entre \$ 2,350.00 a \$ 2,890.00 el par con un peso de 2.100 kg. - Nosotros tomaremos un precio intermedio considerando la capacidad de la planta donde se realiza este proyecto y el precio que ésta ofrece en el mercado con materiales de primerísima calidad.

$$\text{UTILIDAD} = \text{VENTAS} - (\text{COSTO FIJO} + \text{COSTOS VARIABLES})$$

Tomemos en cuenta que esta ecuación se utiliza para calcular la utilidad que se obtiene para un nivel determinado de ventas. (el costo que se da es unitario)

#### USANDO MATERIAL VIRGEN

$$\text{UTILIDAD} = 2,500 \$ - (1,450.21\$ + 369.00 \$)$$

$$\text{UTILIDAD} = 680.79 \$ \text{ (antes de impuestos)} \\ \text{por cada par de botas}$$

#### USANDO MATERIAL RECUPERADO

$$\text{UTILIDAD} = 2,500 \$ - (1,154.40 \$ - 369.00 \$)$$

$$\text{UTILIDAD} = 976.6 \$ \text{ (antes de impuestos)} \\ \text{por cada par de botas}$$

$$\text{DIFERENCIA} = 976.6 - 680.79 = 295.81 \$ \text{ por produc} \\ \text{to.}$$

## VIII DISCUSION Y RESULTADOS

Los materiales utilizados son sencillamente desperdicios o residuos mejorados.

Son materiales que cumplen con las especificaciones deseadas para nuestros productos, son de excelente calidad y tan buenas como el material que contiene hule vírgen.

El proceso de recuperación esta relacionado con el grado de vulcanización, esto es, sus propiedades Rheométricas y físico-dinámicas.

Resulta ser la fuente de suministro de bajo costo en comparación con los demás hules, o sea, precio atractivo.

Comparado con los hules vírgenes tiene cualidades muy similares, aunque los recuperados lo superan en mayor proporción, en cuanto a tiempo de vulcanización y tiempo de inducción como se aprecia en la tabla N° 10.

La utilización de estos desperdicios es usado por pequeños grupos de empresarios debido a la poca información sobre su tecnología ya sea manipulación o transformación, esto adquiere un alto grado de complejidad en su transformación, como es el caso de la formulación.

El equipo utilizado para el proceso de recuperación es el mismo que se usa para la obtención del producto deseado, por lo que se puede decir que el proceso no requiere de una inversión extra.

Almacenado por un período prolongado el hule recuperado mantiene sus propiedades físico-dinámicas estables, no así los materiales regenerados y vírgenes, no se ha podido dar una explicación convincente del fenómeno.

Por otro lado un material recuperado expuesto a la intemperie en la Ciudad de México durante dos años, se encontró que sufrió un endurecimiento progresivo, esto como resultado de alguna forma de vulcanización ya sea por los ingredientes activos de la fórmula original, la radiación solar o la acción del medio ambiente, esto puede dar una explicación de la insaturación del hule recuperado.

El consumo de fuerza motriz para trabajar las mezclas de hule recuperado es menor que el necesario para el hule virgen.

Estos materiales generan mucho menos energía calorífica cuando se mezclan, que los materiales de hule virgen:

esto tiene importancia en la elaboración de mezclas que contie  
nen gran proporción de cargas.

La existencia de mezclas de cargas en la formulaci  
ción reduce la tendencia a la inversión, esto tal vez de una --  
idea de la estabilidad de los materiales recuperados almacena--  
dos por periodos largos.

Estos materiales tiene excelentes cualidades de--  
envejecimiento, si se observan las tablas 4,5,6 y 9.

El empleo de diferentes ingredientes en la for--  
mulación, es mucho menor para los hules recuperados que para --  
los vírgenes, como se aprecia en la tabla 10.

El empleo de los materiales recuperados se basa--  
casi por completo en consideraciones de precio y de utilidad --  
técnica, que son de precio mucho menor que los materiales de --  
primera calidad.

Su utilización ha contribuido en forma fundamen--  
tal al desarrollo de formulaciones del hule, mencionándose a los--  
materiales recuperados, como una de sus mayores contribuciones.

Su importancia no debe suponerse que se encuentra --  
restringida al abastecimiento de materia prima de precio redu--  
cido que poseen determinadas cualidades favorables, sino más --

bien desde el punto de vista más amplio de la utilización más provechosa de los desperdicios de los materiales de hule.

Desde este punto de vista, queda aún mucho por conseguirse, dependiendo en gran parte del aumento de su consumo - - como es;

- Encontrar formas nuevas en la elaboración de productos de hule, lo cual permite incorporar mayores cantidades de materiales recuperados.
- Mejorar sus cualidades, capacitándonos con ello para emplear cantidades de ellos en las mezclas comunes y corrientes.
- Encontrar usos nuevos para los desechos, diferentes a los ya usados que utilizan materiales recuperados.

Estas consideraciones y muchas más hacen de este material una alternativa para desplazar a materiales de primera calidad, así como el dar una alternativa a uno de nuestros mayores males "la contaminación".

## CONCLUSIONES

De acuerdo al estudio realizado el producto obtenido adquiere una ventaja por demás atractiva con respecto al hule virgen.

Al analizar los resultados que se obtuvieron en el laboratorio, tanto de compuestos vírgenes de hule, como recuperados aplicados a la fabricación de botas de hule, se tiene la certeza que efectuando una buena formulación de los hules recuperados así como el proceso planteado de recuperación se ve que el producto final resultante compite en características físicas con los formulados con hule virgen; esto se corrobora al efectuar evaluaciones de las botas elaboradas con las diferentes formulaciones en donde las propiedades resultantes son muy semejantes.

El proceso de recuperación, adquiere un costo sumamente bajo, si se observa que se utiliza el mismo equipo que para el proceso de obtención de botas de hule, ésto se refleja en el precio del producto para el público, podemos decir que hay un ahorro considerable que se denota en las utilidades. Estos materiales pueden desplazar fácilmente a los materiales de hule virgen, Una buena recuperación y formulación de los materiales de desperdicio puede lograr la reutilización de estos en los compuestos originales como es el caso de las llantas.

Por último podemos decir que este trabajo experimental da una alternativa positiva, para este problemático lastre de la Industria Llantera y en general de la Industria Hulera.

Confiando en que sea del interés para otros compañeros queda abierta pues la creatividad para desarrollar nuevas técnicas de recuperación aplicables a los diferentes tipos de hule existentes en el mercado.

## BIBLIOGRAFIA

1. BOLETIN MENSUAL: Cámara Nacional de la Ind. Hulera 16,17 Abril 1986. Méx. Ed. Cámara Nac. de la Ind. Hulera,
2. CAUCHO Y ELASTOMEROS: Manuel Vidal de Cárcer Folguet. Esp. -- 1985, Ed. Urmo.
3. CIENCIA DE LOS POLIMEROS: Fred W. Billmeyer, Jr. Ed. Reverte - Esp. (1978)
4. CIENCIA Y TECNOLOGIA DEL CAUCHO.- W.J.S. Nauwton Ed. CECSA. - Méx. 1957.
5. CURSO TEORICO SOBRE LA INDUSTRIA HULERA.- J. Rafael Rasmusson. N. Méx. 1985. Memorias Particulares.
6. CURSO TEORICO TECNOLOGIA DEL HULE.- Grupo Hulero Mexicano. Méx. 1985 Ed. Grupo Hulero Mexicano.
7. COURSE IN BASIC RUBBER TECHNOLOGY.- Phyladelphia Rubber - -- Group. U.S.A. 1955 Ed. División of Rubber -- Chemistry of the American Chemical Society.
8. DIMENSION HULERA.- Organo informativo de la Cámara Nacional - de la Industria Hulera, p. 16 Jun. 1985, p.- 14, Mar. 1986. Méx. Ed. Cam. Nac. de la Ind. Hulera.
9. ECONOTECNIA AGRICOLA.- El Hule Natural en México.- Vol. VI- Num. 5 May, Méx. 1982. Ed. Inst. Nac. de Inv. Agrícolas.

10. EL JUEGO DE PELOTA.- Marcia Castro Leal.  
p. 11-31, Méx. 1986. Ed. I.N.A.H. SEP.
11. EL LENGUAJE DEL CAUCHO.- E.I. Dupont. de Nemours & Co. (Inc)  
p. 1-24, U.S.A. 1957. Ed. E.I. Dupont.
12. EQUIPO PARA LABORATORIO.- Hules Mexicanos, S.A. Memorias-  
Particulares Méx. 1986.
13. ESTUDIO SOBRE LA DEMANDA Y LA COMERCIALIZACION DE HULE NATU-  
RAL EN MEX. Ing. Nazario Salinas.- FIDHULE.-  
Méx. 1982.
14. EPOCA PREHISPANICA.- Amalia Cardoso de Méndez, Méx.  
Ed. UNAM Mex. 1974.
15. HISTORIA NATURAL Y MORAL DE LAS INDIAS.- Acosta Joseph, Méx.  
1940. Ed. Banco Nacional de México.
16. HISTORIA GRAFICA DE LA NUEVA ESPAÑA.- Benitez José R. Méx.  
1929. Ed. Banco Nacional de México.
17. HIGHLY POLIMERIZED COMPOUNDS.- Studebaker, M.L., Rubber -  
Chem. Technology 39. 1526 (1966).
18. HULE MEXICANO Y PLASTICOS.- Revista Hules Mexicanos y plásticos -  
p. 20-22 Feb. 1961; p. 6-10 May 1963 p. 18  
20 Mar. 1964; p. 8-18 Jun. 1966; p. 11-18-20  
En; p. 11-18, 20 Oct. 1967; p. 9-13 En, p.  
22-26 Sep, p. 22-23 Nov. 1968; p. 10-26 En -  
1970.
19. LA RECUPERACION Y REGENERACION DEL HULE.- J. Eduardo Mora-  
les F. Méx. 1967. Memorias Particulares.

20. LA INDUSTRIA DEL CAUCHO Y SUS SUCEDANEOS.- Gustav. Kestner.  
Ed. Osso Esp. 1938.
21. PRINCIPLES OF POLIMEY PROCESSING.- Zehev. Tadmor & Costas  
G. Gogos, N. y. 1979. Ed. John Wiley & Sons.
22. PROCESOS DE TRANSFORMACION DE DESPERDICIOS DE HULE.- Maqui  
ladora Morales, S.A. 1979  
Memorias particulares
23. TECNOLOGIA SOBRE PROCESOS DEL HULE.- J. Rafael Rasmusson.  
Méx. 1975. Ed. Grupo Hulero Mexicano.