(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 373 879**

(51) Int. CI.:
C08C 19/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04715379 .6**
(96) Fecha de presentación: **27.02.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1597285**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.11.2005**

(54) Título: **MÉTODO PARA TRATAMIENTO DE CAUCHO.**

(30) Prioridad:
28.02.2003 GB 0304574

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.02.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.02.2012

(73) Titular/es:
Recyclatech Group Limited
ETTC Biospace King's Buildings Edinburgh Universtity
Edinburgh, EH9 3JF, GB

(72) Inventor/es:
CHRISTOFI, Nicholas;
MORTON, John Geoffrey y
BOND, David Edward

(74) Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para tratamiento de caucho

La presente invención se refiere a un método de tratamiento de caucho. En particular, se refiere a un método de tratamiento de caucho vulcanizado, para que el caucho pueda reprocesarse o reciclarse.

Antecedentes de la invención

La aplicación más simple para el caucho es en neumáticos de vehículos. Los principales cauchos usados son los polímeros de hidrocarburos de caucho natural (NR), cauchos de estireno-butadieno (SBR) y cauchos de polibutadieno (BR). Durante el procesamiento las moléculas del polímero se vulcanizan, es decir, se reticulan mediante átomos de azufre. La formación de reticulaciones mejora las propiedades mecánicas del caucho, pero lo convierte en inadecuado para un procesamiento fácil. A lo largo de esta solicitud, la expresión caucho vulcanizado se emplea para indicar caucho reticulado con azufre.

Los materiales de residuos de caucho, tales como neumáticos de vehículos, presentan un problema medioambiental significativo.

En la actualidad, la Unión Europea abandona un total de casi 2×10^6 toneladas de neumáticos al año, de los cuales 23% se recauchutan y 46% se eliminan en vertederos. En el Reino Unido, se estima que aproximadamente 100.000 toneladas de neumáticos se eliminan cada año, principalmente en vertederos. En EE.UU., se eliminan 300 millones de neumáticos en vertederos al año. Solo en el estado de Nueva York, se desechan 12 millones de neumáticos al año, lo que representa más de tres millones de barriles de petróleo equivalentes en energía desechada.

Las Naciones Unidas y la Unión Europea han advertido que los residuos de caucho se están convirtiendo en un problema medioambiental significativo en todo el mundo. La Directiva de la CE de Vertido de Residuos (1999/31/CE) ha abogado por la prohibición de la eliminación en vertederos en 2003 para neumáticos enteros y en 2006 para neumáticos triturados.

En la actualidad, los medios alternativos de eliminación de residuos de caucho, en particular residuos de neumáticos, incluyen diversos métodos de reciclaje y combustión, por ejemplo, en hornos de cemento. Sin embargo, la combustión de materiales de caucho, tales como neumáticos, puede producir contaminantes significativos, incluyendo dioxinas.

El análisis del ciclo de vida muestra que solo una pequeña parte de la energía que se usa en la fabricación de neumáticos se recupera en la combustión.

Los métodos convencionales de reciclaje incluyen métodos mecánicos, termomecánicos, criomecánicos, por microondas y por ultrasonidos. Los métodos de reciclaje químico incluyen recuperación usando disulfuros orgánicos, mercaptanos y compuestos inorgánicos. Sin embargo, el caucho producido usando estos métodos tiene malas propiedades mecánicas. También existe la pirólisis de residuos de caucho a aceites y negro de humo. Los métodos alternativos de reciclaje incluyen el empleo de caucho recuperado que se mezcla con polietileno de baja densidad (LDPE) para producir el material elastomérico polimérico mixto. Sin embargo, el caucho producido usando estos métodos tiene malas propiedades mecánicas.

Los restos de caucho también se usan en carreteras, parques infantiles, pistas de atletismo y superficies ecuestres. Sin embargo, ninguna de estas aplicaciones se aproxima al uso de las grandes cantidades de residuos de caucho disponibles.

Un reciente enfoque biotecnológico al reciclaje de caucho incluye el reciclaje de elastómero al estado viscoelástico mediante la eliminación de azufre por la bacteria termófila *Sulfolobus*. Sin embargo, el uso de un termófilo en la región de temperaturas de 70 º acarrea un gran coste de penalización energética y genera entornos altamente ácidos, con la producción de ácido sulfúrico, que puede conducir a problemas de reprocesamiento. El documento DE04042009 describe el tratamiento superficial de restos de caucho mediante suspensiones de la bacteria quimiolitótrofa oxidante de azufre, que permite que tenga lugar la revulcanización cuando se mezcla con la nueva reserva de caucho (virgen) y la desvulcanización de desechos de caucho triturados mediante suspensiones similares de quimiolitótrofos para producir caucho viscoelástico y ácido sulfúrico. Sin embargo, la presencia de ácido sulfúrico en la mezcla de reacción sería perjudicial para la revulcanización y la calidad de todo el caucho reprocesado.

Como los métodos actuales de eliminación de residuos de caucho son medioambientalmente inaceptables y los métodos convencionales de reciclaje producen materiales de caucho de baja calidad, sigue habiendo una necesidad de un método de reciclaje de materiales de caucho que produzca caucho de alta calidad y que reduzca los efectos medioambientales inaceptables.

El documento EP 0 562 313 describe un proceso para la escisión selectiva de enlaces orgánicos C-S, por ejemplo en combustibles fósiles tales como carbón y petróleo, a través del uso de la cepa *Rhodococcus rhodochrous*, ATCC

Nº 53968 y la cepa *Bacillus sphaericus* ATCC Nº 53969. De manera similar, el documento EP 0 441 462 describe un proceso para la eliminación del azufre unido orgánicamente a material carbonoso que contiene azufre , tal como los combustibles fósiles y derivados, por contacto con la cepa mutante *Rhodococcus rhodochrous* ATCC Nº 53968, mediante la escisión selectiva de enlaces C-S.

El documento US 5854058 describe un método de descomposición de productos de tipo caucho duro, tales como neumáticos, por tratamiento de los productos de tipo caucho duro con un microorganismo que pertenece al género *Nocardia*.

El documento JP 60 072934 A describe un método de descomposición de productos de caucho de isopreno sintético o natural mediante el tratamiento del caucho con *Nocardia* o *Rhodococcus*.

Arenskotter et al (2001): FEMS Microbiology Letters, vol. 205, Nº 2, páginas 277-282, describe la degradación del caucho de isopreno por tratamiento con dos cepas específicas de bacterias de la especie *Gordonia polyisoprenivorans*.

Compendio de la invención

Los inventores de la presente invención han descubierto, sorprendentemente, que las bacterias hidrófobas, por ejemplo bacterias actinomicetas que contienen ácido micólico o "mycolata", pueden desvulcanizar de manera eficaz productos de residuo de caucho sin causar una degradación significativa del polímero de hidrocarburo insaturado que forma las cadenas de caucho. El caucho reciclado usando estas bacterias puede revulcanizarse para producir material de caucho de una calidad muy superior a los materiales convencionales de caucho reciclado.

Consecuentemente, en un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método de desvulcanización de caucho que comprende proporcionar un sustrato de caucho vulcanizado, exponer el sustrato de caucho vulcanizado a bacterias *mycolata*, y permitir que las bacterias *mycolata* degraden los enlaces C-S y S-S en el sustrato de caucho vulcanizado para producir un caucho desvulcanizado, en el que las bacterias *mycolata* comprenden bacterias del género *Gordonia desulfuricans* o *Rhodococcus erythropolis*.

A lo largo de esta memoria descriptiva, la referencia a desvulcanización se refiere a la ruptura de enlaces C-S y S-S entre las moléculas de caucho. La referencia al "caucho desvulcanizado" se refiere al caucho en el que se han roto los enlaces C-S y S-S.

Preferentemente, el caucho desvulcanizado producido de acuerdo con el método de la invención tiene menos de 90%, preferentemente menos de 85%, aún más preferentemente menos de 80%, incluso más preferentemente menos de 75%, aún más preferentemente menos de 70%, incluso aún más preferentemente menos de 65%, lo más preferente menos de 60% de los enlaces C-S y S-S presentes originalmente en la forma "vulcanizada" previa al tratamiento con el método de la invención. Esto puede evaluarse usando medios convencionales de medición del contenido total de azufre.

Preferentemente, el método de la invención retira al menos algo de azufre del sustrato de caucho. Por lo tanto, preferentemente, el caucho desvulcanizado producido de acuerdo con el método de la invención tiene menos de 90%, preferentemente menos de 85%, más preferentemente menos del 80%, aún más preferentemente menos de 75%, todavía más preferentemente menos de 70%, incluso más preferentemente menos de 65%, lo más preferentemente menos de 60% del contenido total del azufre de la forma "vulcanizada" previa al tratamiento usando el método de la invención.

Preferentemente, el producto de caucho desvulcanizado producido usando el método del primer aspecto de la invención es de calidad suficiente para soportar el reprocesamiento y revulcanización, y el reprocesamiento a un nuevo producto de caucho, por ejemplo, a un neumático de caucho, sin necesidad de adición de caucho virgen. Sin embargo, el caucho reciclado puede mezclarse y reprocesarse con cauchos vírgenes en todas las proporciones. Preferentemente, un neumático producido usando este tipo de caucho reciclado cumpliría o excedería las normas de seguridad y calidad establecidas para los neumáticos de vehículos del Reino Unido, la Unión Europea o las autoridades reguladoras de EE.UU..

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de reciclaje de un caucho vulcanizado que comprende la desvulcanización de caucho de acuerdo con el primer aspecto de la invención, y el reprocesamiento del caucho desvulcanizado. El reprocesamiento puede incluir mezclado con caucho virgen y/o puede incluir adición de cualquier ingrediente adicional previo a la revulcanización para producir un producto de caucho de alta calidad. La temperatura de reprocesamiento, en general, será suficiente para matar y/o destruir a la mayoría, preferentemente, todas las bacterias. Como alternativa, las bacterias desvulcanizantes pueden eliminarse del caucho por lavado alcalino previo al procesamiento adicional.

Las bacterias *mycolata*, para su uso en el método de la presente invención, comprenden las bacterias del género *Gordonia desulfuricans* o *Rhodococcus erythropolis*. En una realización particularmente preferida, las bacterias son

de la cepa *Gordonia desulfuricans* SG213E, habiéndose depositado muestras de las mismas en la National Collections of Industrial and Marine Bacteria Ltd. (NCIMB), 23 St. Machar Drive, Aberdeen, Escocia, AB24 3 RY el 28 de febrero de 2003 y también el 29 de julio de 1996 con el Nº de acceso NCIMB 40816.

Los métodos de la invención pueden usarse en cualquier tipo de caucho vulcanizado, en particular, residuos de caucho, tales como cauchos usados en los neumáticos de vehículo. Los cauchos para su uso en la invención pueden ser naturales o sintéticos, o una mezcla de los mismos. Los cauchos sintéticos incluyen, aunque sin limitación, cauchos de estireno butadieno (SBR) y cauchos de polibutadieno (BR). En la Figura 1 se muestran ejemplos de fórmulas estructurales para caucho natural vulcanizado, caucho de estireno butadieno sintético y el compuesto modelo de disulfuro de alilo .

Para maximizar el área de superficie del material de caucho para la reacción con las bacterias, el material de caucho se proporciona preferentemente en forma particulada, por ejemplo, en forma de restos de caucho, cuya preparación la conoce un experto en la materia. Los tamaños de partícula preferidos, por ejemplo de restos, están en el intervalo de 0,1 mm a 15 mm, por ejemplo 1 mm a 15 mm. Estas partículas, por ejemplo restos, se pueden formar usando cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, molienda mecánica y/o criogénica.

Además, los inventores de la presente invención han encontrado que la eficacia de los métodos de la invención y la calidad del caucho desvulcanizado producido usando los métodos de la invención puede mejorarse realizando la reacción en presencia de aceites de procesamiento de caucho, tales como aceites de hidrocarburo, y materiales similares, que contienen largas secuencias de hidrocarburos en la estructura molecular, por ejemplo, ácido esteárico. En una realización preferida, el aceite de procesamiento del caucho es ácido esteárico. En una realización preferida adicional, el aceite de procesamiento del caucho es hexadecano.

Sin limitarse a un mecanismo particular, se cree que recubriendo las partículas de caucho con estos aceites, o materiales similares, el área superficial sobre la que pueden actuar las bacterias se incrementa y se mejora el acceso a los enlaces C-S y S-S, lo que permite romper de manera más eficaz los enlaces C-S y S-S y, preferentemente, la eliminación de azufre para dejar un caucho desvulcanizado. Además, recubriendo las partículas de caucho en dicho aceite, o materiales similares, las bacterias pueden utilizar el aceite como una fuente de carbono para el crecimiento, en lugar de usar el polímero de hidrocarburo del caucho, con lo que limitan aún más la degradación de las cadenas de hidrocarburo del caucho. Consecuentemente, en realizaciones particularmente preferidas de la invención, el material de caucho, por ejemplo en forma de restos de caucho, se hace reaccionar con las bacterias en presencia de aceites o materiales similares, que pueden actuar como fuentes de carbono para las bacterias desvulcanizantes. Los aceites adecuados incluyen, aunque sin limitación, aceites minerales, tales como aceites parafínicos, nafténicos, aromáticos y blancos. Se prefieren particularmente para su uso en los métodos de la invención los aceites que permiten la dilatación del caucho con un mayor acceso a las reticulaciones de azufre. Además, el metabolismo de estos aceites de procesamiento del caucho, que las bacterias pueden usar en los métodos, puede dar lugar a la producción de agentes superficialmente activos (tensioactivos), que además permiten el acceso de las bacterias a los puentes de sulfuro.

Aunque puede usarse cualquier intervalo de temperatura adecuado en los métodos de la invención, la temperatura se determina principalmente por la temperatura óptima requerida para la actividad de las bacterias particulares empleadas, en las realizaciones preferidas las bacterias son activas en la ruptura de los enlaces C-S y los enlaces S-S en intervalos mesófilos de temperatura, por ejemplo, en el intervalo de 15-40 ºC, preferentemente en el intervalo de 20-35 ºC. El uso de bacterias que desvulcanizan productos de caucho a temperatura ambiente, permite un tratamiento más suave de los productos de caucho, en comparación con los tratamientos convencionales, para recuperar caucho, muchos de las cuales requieren tratamiento a altas temperaturas. El uso de bacterias mesófilas permite la ruptura de enlaces C-S y S-S entre las cadenas poliméricas de hidrocarburos insaturadas de caucho, que constituyen las cadenas principales de caucho, sin degradar los polímeros de hidrocarburo.

En realizaciones preferidas, el método se realiza en condiciones de pH en el intervalo de pH 5 a pH 9, preferentemente en el intervalo de pH 6 a pH 8, más preferentemente a un pH de aproximadamente 7, es decir, en el intervalo de pH 6,5 a pH 7,5. Preferentemente, el método se realiza en condiciones aerobias.

Los métodos de la invención pueden realizarse en cualquier recipiente de reacción adecuado, incluyendo biopilas, preferentemente con medios para controlar las condiciones de reacción. Se pueden modificar diversos factores y condiciones de reacción para controlar la velocidad y proporción de desvulcanización bacteriana de acuerdo con el método de la invención. Por ejemplo, la velocidad y/o proporción de desvulcanización bacteriana de productos de caucho puede controlarse controlando uno o más de: tensión de oxígeno, potencial redox, temperatura, concentración de aceite de procesamiento, velocidad de mezcla durante la desvulcanización, y/o tratamiento físico y/o químico del sustrato de caucho, por ejemplo de restos de caucho antes de la desvulcanización, de acuerdo con el método de la invención.

El material de caucho, por lo tanto, puede pretratarse con la bacteria antes de la reacción. Tales pretratamientos pueden incluir etapas del método, para eliminar, al menos parcialmente, las fibras textiles, perlas de metal y otros componentes en el caucho vulcanizado, así como tratamientos químicos y/o mecánicos.

Preferentemente, durante la reacción, la mezcla de reacción de caucho y bacterias se agitan juntos, por ejemplo, usando un tambor giratorio. La velocidad de mezcla puede ajustarse para proporcionar el control de la velocidad de reacción.

En realizaciones preferidas de la invención, el método se realiza en condiciones de concentración de azufre indetectable o muy baja, por ejemplo menor de 0,025%, preferentemente menor de 0,01% de azufre, de tal manera que las bacterias degradan los enlaces de azufre entre las moléculas de caucho para utilizar el azufre en el caucho vulcanizado, causando desvulcanización. Preferentemente, el método se realiza de manera que todos los elementos traza necesarios para el crecimiento de las bacterias están presentes, a excepción del azufre.

El tiempo de incubación de las bacterias con el sustrato de caucho de acuerdo con el método de la invención puede ajustarse dependiendo de un número de factores que incluyen: las bacterias usadas en particular, temperatura de reacción, tamaño de las partículas del sustrato de caucho usadas, presencia y naturaleza del soporte de carbono. Normalmente, el sustrato de caucho se incubará con las bacterias durante un tiempo de incubación en el intervalo de 1 a 96 horas o mayor.

En realizaciones preferidas, la tensión de oxígeno puede estar en el intervalo de 0,5 a 20 mg/l, por ejemplo, 2-20 mg/l. Más preferentemente, la tensión de oxígeno está en el intervalo de 0,5-9,0 mg/l. Lo más preferente, la tensión de oxígeno es de 4-8 mg/l. Sin embargo, la tensión de oxígeno puede ser mayor, dependiendo de la presión interna del sistema.

Después del tratamiento, el caucho desvulcanizado puede lavarse y filtrarse para eliminar las bacterias residuales. Adicional o alternativamente, cualquier bacteria residual viva, puede matarse reprocesando el caucho a altas temperaturas. Por ejemplo, el reprocesamiento del caucho desvulcanizado tendrá lugar normalmente a temperaturas superiores a 100 ºC, por ejemplo 150 ºC, que matará a las bacterias tales como *mycolata*, que son las preferidas para el uso en los métodos de la invención.

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona caucho desvulcanizado producido de acuerdo con los métodos de la invención.

El caucho desvulcanizado fabricado de acuerdo con la presente invención tiene mejores propiedades que las de caucho reciclado producido de acuerdo con los métodos convencionales, y puede revulcanizarse y usarse en la producción de productos de caucho nuevos, por ejemplo en la producción de neumáticos. La calidad del caucho producido mediante los métodos de la invención puede evaluarse usando criterios convencionales de calidad de caucho conocidos por los expertos en la materia. Dichos criterios incluyen la plasticidad (por ejemplo, norma ASTM D1646), prevulcanización (por ejemplo, norma ASTM D1646), viscosidad mínima (por ejemplo, norma ASTM D1646), dureza Shore (por ejemplo, norma ASTM D2240), módulo de alargamiento al 300% y 100% (por ejemplo. norma ASTM D412, método de ensayo A), alargamiento a rotura (por ejemplo, norma ASTM D412, método de ensayo A), energía a rotura (por ejemplo, norma ASTM D412, método de ensayo A como se expone en unidades de MPa), G' (por ejemplo, norma ASTM D2221) y Tan Delta (histéresis medida de acuerdo con la norma ASTM D2231).

La invención se ejemplificará ahora con referencia a la siguiente descripción no limitante y la figura adjunta 1, que muestra las fórmulas estructurales de algunas moléculas de caucho vulcanizado.

Ejemplos

Usando neumáticos viejos, se preparan y se tratan restos de caucho con aceite de proceso, tal como uno o más aceites minerales, tales como aceite parafínico, nafténico, aromático o blanco, en un recipiente de reacción. Se mezcla una suspensión de bacterias de la cepa *Gordonia desulfuricans* SG213E (NCIMB 40816 o depositadas en NCIMB el 28 de febrero de 2003) con los restos de caucho y aceite de proceso a temperatura ambiente (20-30 ºC) durante un periodo de 2-12 días, aunque preferentemente 4-7 días. La presencia del aceite dilata los restos de caucho, permitiendo un mejor acceso de las bacterias a los enlaces C-S y S-S, protegiendo mientras las cadenas de hidrocarburo del caucho de la degradación, actuando como una fuente de C para las bacterias. Se controlan la temperatura, aireación, relación de masa de los restos a aceite de proceso, y otros factores físico-químicos, para optimizar las condiciones de reacción.

Después de la reacción, el caucho desvulcanizado se recupera del recipiente de reacción, se filtra, se lava y se ensaya el grado de desvulcanización y la calidad del producto de caucho usando ensayos conocidos en la técnica. Las propiedades adecuadas del producto de caucho que pueden ensayarse incluyen una o más de: resistencia a tracción, módulo, dureza, resistencia al desgarro y dilatación con disolvente del caucho recuperado. También pueden realizarse ensayos para la aparición de azufre inorgánico en el efluente de proceso o residuo líquido, así como contenido total de azufre del caucho.

Además, periódicamente durante el periodo de reacción, las muestras pueden retirarse del recipiente de reacción y ensayarse el grado de desvulcanización y la calidad del producto usando uno o más de dichos ensayos.

Ejemplo 1

Se hicieron girar 50 g de restos de caucho de malla 12 procedentes de neumáticos de camión en un recipiente cilíndrico horizontal con 100 cm^3 de medio acuoso que contenía minerales esenciales, entre 0,1 y 3 cm^3 de hexadecano y 500 µl de inóculo de un cultivo en fase tardía de crecimiento logarítmico de *Gordonia desulfuricans* (NCIMB 40816) cultivado en un medio similar complementado con benzotiofeno como fuente de azufre.

Composición típica de un medio acuoso en gdm^{-3}

4,33 g de Na_2HPO_4, 2,65 g de KH_2PO_4, 2 g de NH_4Cl, 0,64 g de $MgCl_2.6H_2O$, 33 mg de $CaCl_2.2H_2O$, 2,6 mg de $ZnCl_2$, 2,6 mg de $FeCl_2.4H_2O$, 1,25 mg de EDTA, 1 mg de $MnCl_2.4H_2O$, 0,15 mg de $CuCl_2$ $2H_2O$, 0,125 mg de $CO(NO_3)_2.6H_2O$, 0,01 mg de $Na_2B_4O_7$ $10H_2O$, 0,09 mg de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4H_2O$.

El medio se cambió cuando se observó el crecimiento máximo de las bacterias. Este cambio pudo repetirse varias veces. El porcentaje de reducción del contenido total de azufre en las muestras de caucho después del tratamiento varió entre 23% y 35%.

Cuando se mezcló con reservas de caucho virgen a una carga de 40% en peso y se revulcanizó, los restos de muestras tratadas mostraron buena fuerza de tracción, sustancialmente más alta que las mezclas similares vulcanizadas que contienen restos sin tratar. Por ejemplo,

Mezcla con 40% de restos tratados, 20,9 MPa

Mezcla con 40% de restos no tratados, 17,1 MPa

Ejemplo 2

Se realizó el mismo proceso que en el ejemplo 1, pero sustituyendo el hexadecano por glicerol. En contraste con el ejemplo 1, cuando el hexadecano se sustituye por glicerol como soporte de carbono no hay una reducción significativa en el contenido total de azufre del caucho.

Ejemplo 3

Se realizó el mismo proceso que en el ejemplo 1, pero sustituyendo *Gordonia desulfuricans* por una cepa de *Rhodococcus erythropolis* DT10. En contraste con el ejemplo 1, la reducción del contenido total de azufre del caucho fue sustancialmente menor al 13%.

Ejemplo 4

Se realizó el mismo proceso que en el ejemplo 1, pero sustituyendo *Gordonia desulfuricans* por la cepa de *Rhodococcus erythropolis* usada en el ejemplo 3 y el hexadecano se sustituyó por glicerol. En contraste con el ejemplo 1 no hubo una reducción significativa en el contenido total de azufre del caucho.

Ejemplo 5

Se realizó el mismo proceso que en el ejemplo 1, pero sustituyendo *Gordonia desulfuricans* por una cepa adicional de *Rhodococcus erythropolis*. En contraste con el ejemplo 1, cuando se reemplazó *Gordonia desulfuricans* por una cepa adicional de *Rhodococcus erythropolis* DT05, la reducción del contenido total de azufre del caucho fue de 11%.

Ejemplo 6

Se realizó el mismo proceso que en el ejemplo 1, pero sustituyendo *Gordonia desulfuricans* por la misma cepa de *Rhodococcus erythropolis* usada en el ejemplo 5 y hexadecano se sustituyó por glicerol. En contraste con el ejemplo 1 la reducción del contenido total de azufre del caucho fue solo de 9%.

REIVINDICACIONES

1. Un método de desvulcanización de caucho que comprende proporcionar un sustrato de caucho vulcanizado, exponer el sustrato de caucho vulcanizado a bacterias *mycolata*, y permitir que las bacterias *mycolata* degraden los enlaces C-S y S-S en el sustrato de caucho vulcanizado para producir un caucho desvulcanizado, comprendiendo las bacterias *mycolata* bacterias del género *Gordonia desulfuricans* o *Rhodococcus erythropolis*.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las bacterias *Gordonia desulfuricans* son la cepa de *Gordonia desulfuricans* SG213E (Nº de acceso: NCIMB 40816).

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el caucho desvulcanizado tiene menos de 95% de los enlaces de C-S y S-S presentes originalmente en el sustrato de caucho vulcanizado.

4. El método de acuerdo de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el caucho desvulcanizado tiene menos de 70% de enlaces C-S y S-S presentes en el sustrato de caucho vulcanizado.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el caucho desvulcanizado tiene menos de 90% del contenido total de azufre del sustrato de caucho vulcanizado.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato de caucho está en forma particulada, teniendo las partículas una sección transversal en el intervalo de 0,1 mm a 15 mm.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el sustrato de caucho se expone a las bacterias *mycolata* en presencia de uno o más aceites de procesamiento.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el aceite de procesamiento es ácido esteárico o hexadecano.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, realizándose el método a una temperatura en el intervalo de 15-40 º C.

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, realizándose el método en condiciones de menos de 0,025.% de azufre.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, realizándose el método en condiciones de tensión de oxígeno en el intervalo de 0,5-9,0 mg/l.

12. Un método de reciclado de caucho vulcanizado que comprende desvulcanización del caucho vulcanizado usando el método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y revulcanización del producto de caucho desvulcanizado para producir un producto de caucho reciclado.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el caucho desvulcanizado se reprocesa a una temperatura mayor de 100 ºC.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 que comprende la etapa de formar un neumático usando el producto de caucho reciclado.

15. Uso de bacterias *mycolata* como un agente de desvulcanización para desvulcanizar un sustrato de caucho vulcanizado, degradando los enlaces C-S y S-S en el sustrato de caucho vulcanizado, en el que las bacterias *mycolata* comprenden bacterias del género *Gordonia desulfuricans* o *Rhodococcus erythropolis* .

16. El uso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que las bacterias *Gordonia desulfuricans* son de la cepa *Gordonia desulfuricans* SG213E (Nº de acceso: NCIMB 40816).

17. El uso de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, en el que el caucho desvulcanizado tiene menos de 95% de los enlaces C-S y S-S presentes originalmente en el sustrato de caucho vulcanizado.

18. El uso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el caucho desvulcanizado tiene menos de 70% de los enlaces C-S y S-S presentes en el sustrato de caucho vulcanizado.

19. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18 en el que el sustrato de caucho está en forma particulada, teniendo las partículas una sección transversal en el intervalo de 0,1 mm a 15 mm.

20. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19 en el que el sustrato de caucho se expone a las bacterias *mycolata* en presencia de uno o más aceites de procesamiento.

21. El uso de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el aceite de procesamiento es ácido esteárico o

hexadecano.

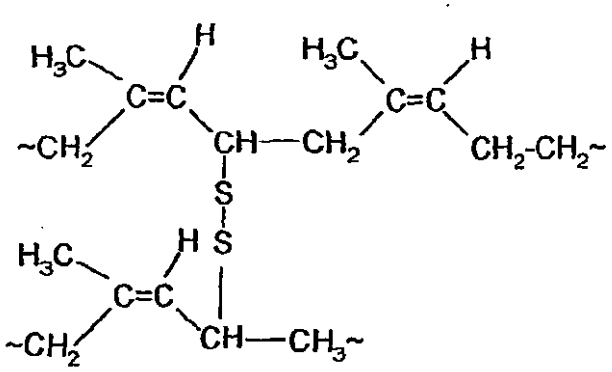
22. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21 en el que el método se realiza a una temperatura en el intervalo de 15-40 ºC.

23. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 22 en el que el método realiza en condiciones de menos de 0,025% de azufre.

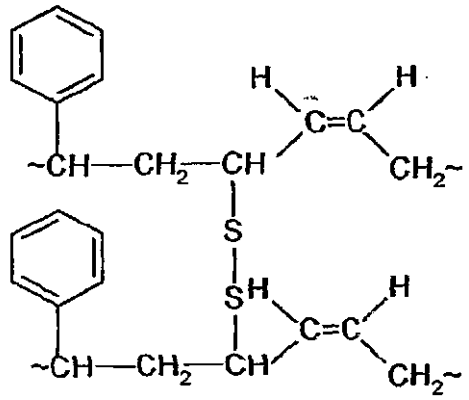
24. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23 en el que el método se realiza en condiciones de tensión de oxígeno en el intervalo de 0,5-9,0 mg/l.

Figura 1

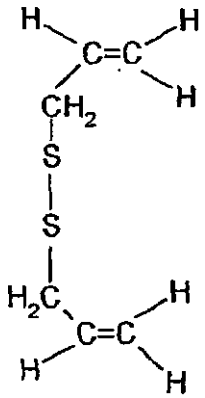
a) Caucho natural (*cis*-1,4-poliisopreno)



b) Caucho sintético de estireno-butadieno (SBR)



c) Compuesto modelo de disulfuro de alilo



Energías de enlace (KJ mol^{-1}): C=C, 598, C-C, 349, C-S, 272, S-S, 266, C-H, 372