



Efecto del tamaño de partícula y el contenido de EPDM triturado posconsumo sobre las propiedades mecánicas de mezclas de caucho natural/EPDM reciclado

Valentina Arenas Arévalo

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniera de Materiales

Asesor

Diego Hernán Giraldo Vásquez, Doctor (PhD) en Ingeniería

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Ingeniería de Materiales
Medellín, Antioquia, Colombia
2023

- Referencia** [1] V. Arenas Arévalo, “Efecto del tamaño de partícula y el contenido de EPDM triturado posconsumo sobre las propiedades mecánicas de mezclas de caucho natural/EPDM reciclado”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2022.
- Estilo IEEE (2020)



Grupo de Investigación Materiales Poliméricos.

Centro de Investigación Ambientales y de Ingeniería (CIA)



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

A mi mamá, Yudy, a mis hermanas Tahiry y Vanesa por ser mi apoyo, motivación, mi polo a tierra y ejemplo; a mi sobrina Alma por ser luz en mi vida. Sin ustedes sin duda el camino se hubiera hecho más largo y complicado.

Agradecimientos

Agradezco el acompañamiento de mi asesor Diego Giraldo, por transmitirme el amor y la pasión por la investigación durante mi proceso en el grupo de investigación de Materiales Poliméricos, por ser apoyo y amigo en momentos críticos, por los consejos y regaños que aportaron no solo a mi crecimiento como profesional sino a mi crecimiento como persona.

Agradecimientos al proyecto CODI 2020 – 34225 y a la empresa de transporte Metro de Medellín por el apoyo y permitir la realización de este proyecto.

Gracias Fabián y Geraldine por acompañarme en este camino y por haber hecho parte del desarrollo de este proyecto, pero también porque cada uno desde su individualidad me dejó grandes enseñanzas académicas y personales. Gracias Marcelo, Felipe y Laura por haber sido apoyo y claridad, por haber compartido conmigo momentos difíciles y en especial aquellos llenos de felicidad. A cada uno de mis amigos que estuvieron presentes en este proceso, gracias por haberme hecho sentir como en casa.

Agradezco a la Universidad de Antioquia por haber sido espacio de aprendizaje y cambio. A cada uno de los profesores que tuve la fortuna de conocer durante mi formación en la Facultad de Ingeniería, les agradezco por compartir sus conocimientos conmigo.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	14
ABSTRACT	15
I.INTRODUCCIÓN	16
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	18
IV. OBJETIVOS	19
A. Objetivo general	19
B. Objetivos específicos	19
VI. MARCO TEÓRICO.....	20
A. Generalidades del caucho natural.....	20
B. Vulcanización del caucho natural	22
C. Generalidades del EPDM	23
D. Procesamiento de mezclas de caucho.....	25
1) Proceso de conminución de la materia prima.....	25
2) Formulación de mezclas de caucho	26
3) Masticación y vulcanización de formulaciones de caucho.....	28
4) Moldeo por compresión de artículos en caucho	29
E. Baldosas piezoeléctricas	30
G. Herramientas estadísticas para análisis de datos	33
VII. METODOLOGÍA.....	36
A. Revisión del estado del arte.....	36
B. Análisis de la distribución granulométrica del EPDM triturado posconsumo	36
C. Elección del contenido y del tamaño de partícula de EPDM triturado posconsumo, utilizado como material de carga en mezclas EPDM-R/NR	37
D. Diseño de experimentos	38

E.	Formulación de las mezclas de caucho EPDM-R/NR	38
F.	Preparación de la mezcla matriz e incorporación del EPDM triturado posconsumo mediante el uso de molino abierto	39
G.	Determinación del tiempo y la temperatura de vulcanización para las mezclas EPDM-R/NR mediante el uso de reometría de disco oscilatorio (MDR):.....	40
H.	Vulcanización de las mezclas de caucho EPDM-R/NR mediante moldeo por compresión:	40
	1) Probetas para ensayos de compresión uniaxial estáticos:.....	40
	2) Probetas para ensayos de desgaste:	41
I.	Medición de resistencia al desgaste	42
J.	Medición de dureza Shore A y ensayos de compresión uniaxial estáticos:	42
K.	Análisis de la superficie de falla en probetas sometidas a ensayos de desgaste:	43
L.	Análisis estadístico de los resultados obtenidos:.....	43
M.	Criterio de elección de mezclas según las propiedades evaluadas	43
VIII.	RESULTADOS	45
A.	Distribución granulométrica.....	45
B.	Reometría de vulcanización	46
C.	Resultados de compresión uniaxial:	50
	1) Efecto del tamaño de partícula sobre el módulo secante al 5 y 20% de deformación para las mezclas con 30phr	50
	2) Efecto del contenido de partículas sobre el módulo secante al 5 y 20% de deformación	56
D.	Resultados dureza Shore A:	58
	1) Mezcla 0 phr de EPDM-R	58
	2) Efecto del tamaño de partícula de EPDM-R sobre la dureza de mezclas con 30phr de residuos	62

a) Mezcla M8 – 30phr	62
b) Mezcla M14 – 30phr	63
c) Mezcla M30 – 30phr	64
3) Efecto del contenido de partículas de EPDM-R sobre la dureza para las mezclas con residuos con un tamaño de partícula aproximado de 2855 μm (M8)	66
a) Mezcla 10 phr – M8:	66
b) Mezcla 30 phr – M8:	67
c) Mezcla 50 phr – M8:	67
E. Resultados pruebas de desgaste.....	68
1) Comportamiento al desgaste para la mezcla con 0phr de EPDM-R.....	69
2) Efecto del tamaño de partícula sobre el comportamiento frente al desgaste abrasivo de las mezclas con 30phr de EPDM-R.	71
3) Efecto del contenido de partículas de EPDM-R sobre el comportamiento al desgaste para mezclas con tamaño de partícula de 2855 μm (M8).	79
F. Correlación para las propiedades estudiadas:.....	82
X. CONCLUSIONES.....	86
XI. RECOMENDACIONES.....	89
REFERENCIAS	90
ANEXOS.....	94

LISTA DE TABLAS

TABLA I FORMULACIÓN USADA EN phr (PARTES POR 100 DE CAUCHO DE CAUCHO NATURAL SECO)	39
TABLA II DISTRIBUCIÓN GRANULOMETRICA PARA EL MATERIAL PARTICULADO EPDM-R.....	45
TABLA III RESULTADOS REOMETRÍAS DE VULCANIZACIÓN PARA LAS MEZCLAS ESTUDIADAS.....	46
TABLA IV RESULTADOS REOMETRÍAS DE VULCANIZACIÓN PARA EPDM-R.....	50
TABLA V MÓDULO ELÁSTICO AL 20% Y AL 5% DE DEFORMACIÓN PARA LAS MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr.....	50
TABLA VI RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 95% PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 20% DE LAS MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr y 0phr.	51
TABLA VII RESULTADOS PRUEBAS T-TEST PAREADO PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 20% ENTRE LAS MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr, 0phr	54
TABLA VIII MÓDULO ELÁSTICO AL 20% y 5% DE DEFORMACIÓN PARA LAS MEZCLAS M8 – 10phr, M8 – 50phr, M8 – 30phr, 0phr	56
TABLA IX RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA CON 0 phr EPDM-R.....	59
TABLA X RESULTADOS DUREZA PROMEDIO PARA LA MEZCLA CON 0 phr EPDM-R	61
TABLA XI RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 0phr	61
TABLA XII RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30 phr - M8.....	62
TABLA XIII RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30 phr - M8.....	63

TABLA XIV RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30 phr – M30.....	64
TABLA XV RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 10 phr - M8.....	66
TABLA XVI RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 50 phr - M8.....	67
TABLA XVII RESULTADO DE LA PERDIDA DE VOLUMEN (mm ³) EN DESGASTE PARA LAS MEZCLAS: M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr.....	71
TABLA XVIII RESULTADO DE LA PERDIDA DE VOLUMEN (mm ³) EN DESGASTE PARA LAS MEZCLAS: M8 – 30phr, M8 – 30phr, M8 – 50phr.....	79
TABLA XIX RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 5% PARA LAS MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr, 0phr	94
TABLA XX RESULTADOS PRUEBAS T-TEST PAREADO PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 5% DE LAS MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr M30 – 30phr y 0phr	96
TABLA XXI RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 5% DE DEFORMACIÓN DE LAS MEZCLAS DE CAUCHO CON TAMAÑO DE PARTÍCULA 2855 μm DE EPDM-R VARIANDO LOS CONTENIDOS EN PHR	97
TABLA XXII RESULTADOS PRUEBAS T-TEST PAREADO PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 5% DE DE FORMACIÓN PARA LAS MEZCLAS M8 – 10phr, M8 – 30phr M8 – 50phr y 0phr	99
TABLA XXIII RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 20% DE DEFORMACIÓN DE LAS MEZCLAS DE CAUCHO CON TAMAÑO DE PARTÍCULA 2855 μm DE EPDM-R VARIANDO LOS CONTENIDOS EN PHR	99
TABLA XXIV RESULTADOS PRUEBAS T-TEST PAREADO PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 20% DE LAS MEZCLAS M8 – 10phr, M8 – 30phr M8 – 50phr y 0phr	102
TABLA XXV RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30phr-M8.....	103

TABLA XXVI RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 30phr – M8.....	105
TABLA XXVII RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICACIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30phr – M14...105	105
TABLA XXVIII RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 30phr – M14.....	107
TABLA XXIX RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICACIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30phr – M30...108	108
TABLA XXX RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 30phr – M30.....	109
TABLA XXXI RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 10phr-M8.....	110
TABLA XXXII RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 10phr – M8.....	112
TABLA XXXIII RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 50phr-M8.....	113
TABLA XXXIV RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 50phr – M8.....	115
TABLA XXXV RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LA PERDIDA DE VOLUMEN DE LAS MEZCLAS DE CAUCHO CON 30phr DE EPDM-R VARIANDO LOS TAMAÑOS DE PARTÍCULA	115

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Estructura cis y trans del caucho natural.....	21
Fig. 2. Formación de retículos en el caucho natural como efecto de la presencia de azufre [11]..	22
Fig. 3. Reacción de entrecruzamiento en la vulcanización del caucho natural [13].	23
Fig. 4. Estructura del etileno propileno dieno (EPDM) [6].....	24
Fig. 5. Baldosas piezoeléctricas PAVEGEN [27].	30
Fig. 6 Patrón de desgaste por ondas de Schallamach presente en materiales elastoméricos [31]..	31
Fig. 7 Formación de rollos durante el desgaste en material elastomérico [34].	32
Fig. 8. Patrón de desgaste por abrasión presente en materiales elastoméricos [33].....	32
Fig. 9. Gráfico de cajas y bigotes, creación propia.	34
Fig. 10. Gráfico Q-Q Normal, creación propia.	35
Fig. 11. Distribución granulométrica, A) Separación método de Jones, B) cuarteo por torta.	37
Fig. 12. Diseño experimental.	38
Fig. 13. Esquema proceso de mezclado para mezcla matriz.	40
Fig. 14. Metodología implementada para vulcanizar probetas cilíndricas.....	41
Fig. 15. Prueba de resistencia al desgaste en cauchos, bajo la norma ASTM D5963, método A. A) Abrasión de caucho MAQTEST, B) Probeta de caucho durante el ensayo.....	42
Fig. 16. Diagrama de flujo para la elección de las mezclas a emplear.....	44
Fig. 17. Distribución granulométrica para el EPDM-R triturado.....	46
Fig. 18. Curva reométrica típica para mezclas de caucho natural con EPDM-R.....	47
Fig. 19. Gráfico de cajas y bigotes del efecto del tamaño de partícula en el torque mínimo y la diferencia del torque máximo y el mínimo para las mezclas 0phr, M30 – 30phr, M14 – 30phr y M8 – 30phr.....	47
Fig. 20. Gráfico de cajas y bigotes del efecto del contenido de EPDM-R en el torque mínimo y en MH-ML para las mezclas 0phr, M8 – 10phr, M8 – 30phr, M8 – 50phr.....	49
Fig. 21. Resultados para las mezclas con 30 phr de EPDM variando los tamaños en M8, 14 y 30. A) Curva esfuerzo vs deformación unitaria porcentual en compresión. B) De cajas y bigotes para el módulo elástico secante al 20%.....	55

Fig. 22. Resultados para las mezclas de caucho con tamaño de partícula 2855 μm de EPDM-R variando los contenidos en phr. A) Curva esfuerzo vs deformación unitaria porcentual en compresión. B) De cajas y bigotes para el módulo elástico secante al 20%.....	57
Fig. 23. Gráfico de cajas y bigotes para la dureza Shore A de las mezclas M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr.....	65
Fig. 24. Gráfico de cajas y bigotes para la dureza Shore A de las mezclas 10phr – M8, 30phr – M8, 50phr – M8.....	68
Fig. 25 Superficies de desgaste para las probetas 1, 2 y 3 de la mezcla con 0phr de EPDM-R. ...	69
Fig. 26 Imágenes SEM a 30X y 80X de aumento para la mezcla matriz.....	70
Fig. 27. Espectro EDS para la mezcla 0 phr.....	71
Fig. 28. Gráfica de cajas y bigotes para la pérdida de volumen de las mezclas M8 – 30phr, M14 – 30phr y M30 – 30phr de EPDM-R triturado.....	72
Fig. 29. Imágenes SEM de electrones secundarios a 30X de aumento para las partículas de EPDM-R triturado A) M8, B) M14, C) M30.....	73
Fig. 30. Espectro EDS para las partículas de EPDM-R.	73
Fig. 31. Superficies de desgaste para las mezclas A) M8 – 30phr, B) M14 – 30phr, C) M30 – 30phr de EPDM-R triturado.	75
Fig. 32. Imágenes SEM a 30X de aumento de los patrones de desgaste para las mezclas A) M30 – 30phr, B) M14 – 30phr, C) M8 – 30phr de EPDM-R triturado.	76
Fig. 33. Imágenes SEM a 30X de aumento para las partículas y su interacción con la matriz A) M30 – 30phr, B) M14 – 30phr, C) M8 – 30phr de EPDM-R triturado.....	77
Fig. 35. Espectro EDS para la matriz cercana a una partícula de la mezcla M30 – 30phr.	78
Fig. 35. Gráfica de cajas y bigotes de la pérdida de volumen en las pruebas de desgaste para las mezclas, 0 phr, M8 – 10phr, M8 – 30phr y M8 – 50phr de EPDM-R triturado.	80
Fig. 36. Superficies de desgaste para las mezclas A) M8 – 10phr, B) M8 – 30phr, C) M8 – 50phr de EPDM-R triturado.	80
Fig. 37. Imágenes SEM a 30X de aumento para las partículas y su interacción con la matriz A) M8 – 10phr, B) M8 – 30phr, C) M8 – 50phr de EPDM-R triturado.	81
Fig. 38. Resultados EDS para la matriz cercana a partículas de EPDM-R de la mezcla M8 – 50phr.	82
Fig. 39. Gráfico de correlaciones para todo el conjunto de datos obtenido.	83

Fig. 40. Gráfico de correlaciones para A) variación del contenido de EPDM-R en las mezclas, B) variación del tamaño de EPDM-R en las mezclas.84

Fig. 41. Gráfico de correlaciones para A) variación del contenido de EPDM-R en las mezclas, B) variación del tamaño de EPDM-R en las mezclas.84

Fig. 42. Gráfico de correlaciones para A) variación del contenido de EPDM-R en las mezclas, B) variación del tamaño de EPDM-R en las mezclas.84

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

EPDM	Caucho etileno propileno dieno monómero
EPDM-R	Caucho etileno propileno dieno monómero reciclado
NR	Caucho natural
M8	Material particulado con tamaño de partícula pasante malla 6 retenido malla 8
M14	Material particulado con tamaño de partícula pasante malla 10 retenido malla 14
M30	Material particulado con tamaño de partícula pasante malla 16 retenido malla 35
PHR	Partes en peso por cada 100 partes en peso de caucho seco
TBBS	N – terc – butil – 2 – benzotiazol sulfenamida
CBS	N – ciclohexil – 2 – benzotiazol sulfenamida
MBS	N – oxidietilen – 2 – benzotiazol sulfenamida
DCBS	N – diclohexil – 2 – benzotiazol sulfenamida

RESUMEN

Los materiales elastoméricos son ampliamente usados en la industria por su versatilidad y bajo costo, sin embargo, son considerados una alta fuente de contaminación, por lo cual, una de las alternativas estudiadas para contrarrestar el efecto contaminante de los elastómeros sintéticos es la implementación de estos como material de relleno en mezclas de caucho, que adicionalmente se están implementando como superficie de contacto en baldosas piezoeléctricas captando energías limpias. Las propiedades mecánicas de las mezclas de caucho rellenas con material particulado son altamente influenciadas por el tamaño de partícula y el contenido del agregado en las mezclas, por tanto, se diseñaron mezclas en las cuales se variaron los tamaños de partícula entre M8 y M30 con un contenido de 30phr de EPDM-R y se varió el contenido de EPDM-R entre 0, 10, 30 y 50phr para un tamaño de partícula M8, resaltando que en la literatura los estudios reportados usan tamaños de partículas significativamente inferiores.

Aplicando un análisis estadístico a los resultados obtenidos que no se ha reportado en la literatura para mezclas conteniendo residuos de caucho, se determinó de manera confiable que entre las partículas de EPDM-R evaluadas, las de mayor tamaño crean un efecto de rigidización en las mezclas y exhiben una mayor resistencia al desgaste abrasivo. La variación de contenidos de EPDM – R con tamaño de M8 en las mezclas generó un aumento en la rigidez en cuanto al módulo secante y dureza, la resistencia al desgaste disminuyó con la incorporación de EPDM – R, sin embargo, se mantuvo constante entre 10 y 30phr.

***Palabras clave* — NR, EPDM-R, módulo secante en compresión, dureza, resistencia al desgaste.**

ABSTRACT

Elastomeric materials are widely used in the industry due to their versatility and low cost, however, they are considered a high source of contamination, therefore, one of the alternatives studied to counteract the contaminating effect of synthetic elastomers is the implementation of these as a filler material in rubber mixtures, which are additionally being implemented as a contact surface in piezoelectric tiles, capturing clean energy. The mechanical properties of the rubber mixtures filled with particulate material are highly influenced by the size of the particles and the content of the aggregate in the mixtures, therefore, mixtures were designed in which the particle sizes were varied between M8 and M30 with a content of 30phr of EPDM-R and the content of EPDM-R was varied between 0, 10, 30 and 50phr for a particle size M8, highlighting that in the literature the reported studies use significantly lower particle sizes.

Applying a statistical analysis to the results obtained that have not been reported in the literature for mixtures containing rubber residues, it will be reliably limited that among the EPDM-R particles evaluated, the larger ones create a stiffening effect in the mixtures. and exhibit greater resistance to abrasive wear. The variation of contents of EPDM - R with size of M8 in the mixtures will arise an increase in the rigidity in terms of the secant modulus and hardness, the resistance to wear will end with the incorporation of EPDM - R, however, it remained constant between 10 and 30phr.

Keywords — NR, R – EPDM, secant modulus in compression, hardness, wear resistance.

I.INTRODUCCIÓN

Los materiales elastoméricos son muy usados en la industria por su versatilidad y bajo costo; para alcanzar las propiedades de interés industrial deben mezclarse con distintos tipos de aditivos y además presentar una estructura entrecruzada resultado de un proceso de vulcanización, lo cual dificulta su reciclaje y reutilización; por tanto, existe una gran cantidad de residuos de caucho no biodegradables acumulados en el mundo [1]. Las mezclas de materiales elastoméricos con caucho reciclado han sido implementadas como una solución a dicha problemática; sus propiedades mecánicas son influenciadas por factores como la proporción de material reciclado en la mezcla, el tamaño de partícula del caucho reciclado y su morfología, así como por las propiedades de cada uno de los elastómeros y su componente viscoso [2], [3].

El EPDM es el elastómero de uso general de más rápido crecimiento desde su introducción en 1963 y constituye cerca del 63% de los cauchos para aplicaciones diferentes a llantas en la industria automotriz; es usado comúnmente en perfiles, sellos y empaquetaduras debido a su resistencia al ozono y su capacidad de ser altamente cargado con material particulado en su formulación [4],[5]. Este trabajo de grado se centra en el uso de caucho EPDM reciclado (EPDM -R) proveniente de perfiles de ventanas de los trenes de pasajeros del Metro de Medellín procesado mediante una de las técnicas de reciclaje disponibles en la región, como lo es la trituración a temperatura ambiente. El EPDM-R se incorporará como material de carga en mezclas de EPDM-R posconsumo/ caucho natural (NR) con miras a ser empleadas en baldosas piezoeléctricas, lo cual disminuirá el impacto ambiental negativo asociado a los desechos de caucho.

Las baldosas piezoeléctricas son sistemas conformados por una superficie, generalmente de caucho, encargada de transferir energía mecánica a un piezoeléctrico el cual transforma esta energía en energía eléctrica. Este sistema es considerado una alternativa amigable con el medio ambiente para generar energía eléctrica limpia. En servicio, las baldosas piezoeléctricas se encuentran sometidas a esfuerzos de compresión y mecanismos de desgaste ocasionados por el tránsito de personas, por tanto, es necesario estudiar propiedades mecánicas tales como módulo secante en compresión, resistencia al desgaste y dureza de las mezclas objeto de estudio.

Por lo mencionado anteriormente, en este trabajo de grado, en el marco del proyecto CODI “Desarrollo, prototipaje y validación experimental de un dispositivo generador y colector de energía eléctrica para sistemas de transporte masivo empleando materiales piezoeléctricos y caucho reciclado considerando su comportamiento viscoelástico”, se evaluará el efecto del tamaño de partícula y contenido de caucho EPDM reciclado posconsumo en las propiedades mecánicas de las mezclas de caucho EPDM reciclado/caucho natural con potencial uso en baldosas piezoeléctricas.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se han reportado estudios sobre la influencia de la incorporación de partículas de EPDM-R con tamaños inferiores a 200 μm sobre las propiedades mecánicas de las mezclas EPDM-R /NR. No obstante, para este tipo de mezclas no se ha evaluado el efecto de la adición de partículas de EPDM-R posconsumo con tamaños superiores a 600 μm , ni han sido estudiadas como mezclas para la fabricación de superficies en baldosas piezoeléctricas. Es sabido que a mayores tamaños de partículas de residuos de caucho las propiedades mecánicas de los compuestos a los que son incorporados tienden a disminuir, pero es pertinente determinar las propiedades mecánicas de los compuestos con tamaños superiores para identificar si son idóneas para ser usadas en las baldosas.

Por otra parte, la incorporación de caucho EPDM-R en mezclas con caucho natural se hace con el fin de aprovechar dichos residuos en la fabricación de baldosas piezoeléctricas y mantener un ciclo de economía circular, por lo cual, es de gran importancia incorporar partículas de caucho EPDM-R posconsumo. Sin embargo, los estudios reportados en la literatura usan trituración criogénica para obtener partículas inferiores a 200 μm , pero ese método no está disponible en las empresas de la región e incrementa la energía y costos necesarios para su conminución, por lo cual es pertinente evaluar métodos disponibles en la industria regional que requieran la menor cantidad de energía posible para la trituración de los residuos.

IV. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Determinar el tamaño de partícula y el contenido de EPDM triturado disponible localmente que generen en mezclas de caucho natural/EPDM reciclado la resistencia al desgaste, dureza y módulo elástico en compresión idóneos para baldosas piezoeléctricas.

B. Objetivos específicos

- Establecer los rangos de tamaños de partículas y los contenidos de EPDM reciclado que se evaluarán en las mezclas, considerando los resultados de una revisión bibliográfica sobre el uso de este tipo de material en mezclas de caucho natural/EPDM reciclado con potencial uso en baldosas piezoeléctricas.
- Identificar el efecto del tamaño de partícula y proporción de EPDM reciclado sobre los mecanismos de desgaste abrasivos evidenciados en ensayos pin – lija realizados a mezclas caucho natural/ EPDM reciclado.
- Proponer un criterio estadístico que permita elegir la resistencia al desgaste, dureza y módulo elástico en compresión adecuados para mezclas que se usen en baldosas piezoeléctricas.

VI. MARCO TEÓRICO

A continuación, se presentarán los conceptos básicos más relevantes para el desarrollo de este proyecto, los cuales están dirigidos a presentar conceptos relevantes sobre los cauchos naturales, el caucho reciclado (específicamente el caucho EPDM triturado posconsumo), las mezclas de materiales elastoméricos y su proceso de conformación, su comportamiento reométrico y las propiedades mecánicas más representativas para mezclas de EPDM-R posconsumo/ NR usadas en baldosas piezoeléctricas como lo son el módulo secante elástico en compresión, la resistencia al desgaste y la dureza. Adicionalmente, se exponen conceptos relevantes sobre el análisis estadístico de datos obtenidos a partir del diseño de experimentos implementado.

A. Generalidades del caucho natural

Los materiales elastoméricos o cauchos son conocidos por su alta elasticidad, la cual les permite ser utilizados en diversas aplicaciones; este tipo de materiales según su origen se pueden clasificar en cauchos naturales y en cauchos sintéticos. La especie más conocida para el caucho natural es la proveniente del árbol conocido como *Hevea Brasiliensis* y este puede obtenerse en forma de solución acuosa (látex) con un pH entre 7.0 y 7.2 con partículas de caucho de 0.1 a 4 μm suspendidas en un medio acuoso o como crepés de caucho seco; de acuerdo con el método de concentración y estabilización del látex sus propiedades pueden cambiar. Los métodos de concentración son látex centrifugado, evaporado o látex cremado y los métodos de estabilización son el látex alto en amoníaco (HA), bajo en amoníaco (LA) o sin amoníaco, pero estabilizado con *ácidos grasos de jabón* (FAS por sus siglas en inglés) [6], [7].

El caucho seco puede obtenerse por medio de láminas estriadas ahumadas donde se da la coagulación del látex, generalmente, con ácido fórmico en un periodo de reposo de 16 horas las cuales posteriormente son pasadas por un sistema de cilindros rotantes para conformar láminas de espesor constante. El caucho natural usado a nivel mundial puede tener dos estructuras según el tipo de insaturación que presenten en su estructura como se observa en la **Fig. 1**. La configuración

cis-1,4- poliisopreno es producida en Suramérica, África y Asia, dicha configuración le confiere propiedades como resiliencia y alta resistencia a la tensión debido a la rotación de las cadenas producto de su configuración *cis*, mientras que la configuración *trans* del poliisopreno, material conocido como *gutta-percha* que generalmente se obtiene en cultivos de Centroamérica, tiene un comportamiento como material no elastomérico a temperatura ambiente debido a su elevada temperatura de transición vítrea [6], [8].

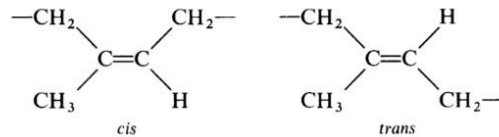


Fig. 1. Estructura *cis* y *trans* del caucho natural.

Algunas de las propiedades que más se destacan del caucho natural en comparación con otro tipo de cauchos sintéticos son su resistencia al desgaste, desgarrar, fatiga y abrasión; además, presentan más flexibilidad y elasticidad, propiedades útiles en diversas aplicaciones como calzado, elementos de amortiguación, llantas para vehículos, entre otros. Los cauchos sintéticos se desarrollaron a partir de la primera síntesis del isopreno en 1885 donde se evidenció que era posible crear una masa con propiedades similares al caucho natural, desde entonces se evolucionó y se crearon materiales similares al caucho natural con una composición diferente al isopreno por medio de reacciones químicas como la condensación o polimerización de hidrocarburos insaturados [6], [7], [9], [10].

Es de gran importancia estudiar e investigar sobre el reciclaje de cauchos sintéticos, ya que aproximadamente el 60% de los cauchos usados a nivel mundial son cauchos sintéticos derivados del petróleo; además, la reutilización de este tipo de materiales después de la vulcanización se dificulta debido a su reticulación. Por tanto, se han implementado formas de reciclaje para materiales elastoméricos como la trituración en molinos de martillo de alta capacidad, con el fin de ahorrar recursos, energía y tener un control de la propagación de residuos de caucho y así disminuir el impacto negativo de estos en el medio ambiente. Una de las alternativas implementadas se basa en el uso del material particulado como material de carga en mezclas de caucho, como se describe en la sección VII. METODOLOGÍA de este documento [6], [11]. Adicionalmente, se han reportado estudios en la literatura sobre el comportamiento mecánico de mezclas de caucho natural con

EPDM reciclado triturado con tamaño inferior a 200 μm , mencionando que según las propiedades dinámicas de las mezclas estudiadas el EPDM-R tiene un impacto negativo en la procesabilidad de las mezclas y además la resistencia a la tensión disminuyó con el aumento en la adición de EPDM-R [12].

B. Vulcanización del caucho natural

Los cauchos en su estructura cuentan con cadenas enrolladas que no están interconectadas entre sí y posterior a un proceso de vulcanización se crean puentes de entrecruzamiento entre cadenas generados por el azufre, los cuales pueden formarse como grupo de átomos de azufre en una cadena corta o como un solo átomo de azufre entre cadenas de material elastomérico como se ilustra en la **Fig. 2** [13].

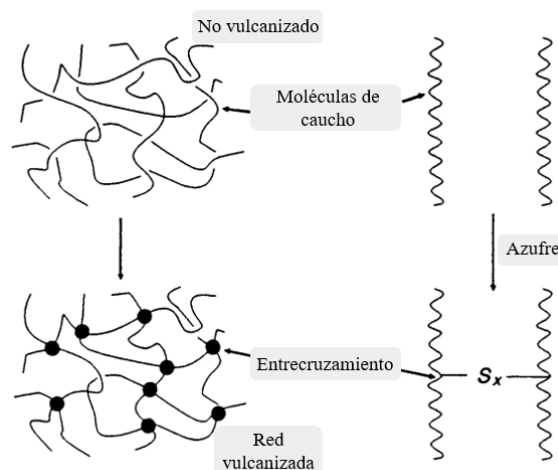


Fig. 2. Formación de enlaces entrecruzados en elastómeros como efecto de la presencia de azufre [13].

En presencia de un agente vulcanizante, temperatura y otros aditivos, las cadenas lineales del caucho forman estos puntos de contacto también conocidos como retículas o enlaces entrecruzados y su estructura amorfa cambia a una estructura entrecruzada. En la **Fig. 3** se esquematiza la reacción de vulcanización con el azufre como agente vulcanizante para el caucho natural, reacción que se da como efecto de la alta reactividad del azufre la cual le permite romper enlaces doble carbono – carbono y formar enlaces simples azufre – carbono y carbono – carbono creando redes tridimensionales que le otorgan alta elasticidad al caucho vulcanizado. Los puentes químicos formados entre las cadenas del caucho durante la reacción de vulcanización pueden tener

uno o varios átomos de azufre y así generar enlaces mono, di o polisulfídicos que influyen en las propiedades del compuesto vulcanizado. Además, en la formulación de las mezclas el porcentaje de azufre puede variar siendo del 0.3 al 3% en peso para artículos blandos y del 15 al 30% en peso para obtener gomas duras [10], [14], [15].

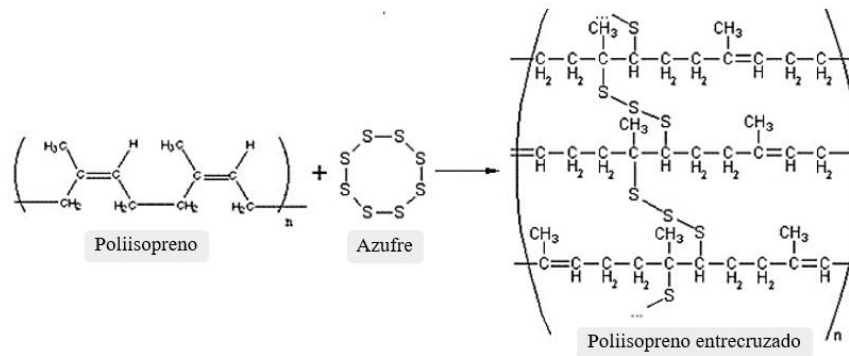


Fig. 3. Reacción de entrecruzamiento en la vulcanización del caucho natural [15].

La reacción de vulcanización en los materiales elastoméricos parte de varias hipótesis, las cuales se basan en diferentes mecanismos de reacción con el fin de apropiarse del entendimiento de estas; entre los mecanismos conocidos hasta el momento se tiene la reacción de vulcanización por vía iónica, radicalaria o la combinación de ambos [14]. Como se ha mencionado, la reacción de vulcanización afecta las propiedades del material vulcanizado aumentando el módulo elástico estático y disminuyendo la histéresis, de forma tal que el módulo elástico del material sometido a un esfuerzo es proporcional al número de cadenas presentes en la red entrecruzada por unidad de volumen de elastómero [13].

C. Generalidades del EPDM

Algunos de los cauchos sintéticos más comunes en el mercado son el estireno – butadieno (SBR), caucho de nitrilo butadieno (NBR), policloropreno (neopreno) y el etileno-propileno-dieno (EPDM); este último es un copolímero de etileno, propileno y monómeros de dieno que no están conjugados, los cuales proporcionan sitios de reticulación para la vulcanización. En la **Fig. 4.** se presenta la fórmula estructural del EPDM [6], [15], material que será usado en este estudio por lo cual se describirán sus características más relevantes.

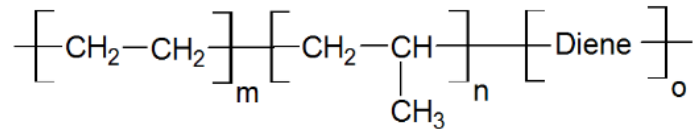


Fig. 4. Estructura del etileno propileno dieno (EPDM) [6].

El caucho EPDM cuenta con alta resistencia al ozono y buenas propiedades mecánicas en medios polares debido a su naturaleza no polar, por tanto, es considerado un elastómero de uso general de rápido crecimiento, el cual representa el 7% del consumo del caucho a nivel mundial no destinado a neumáticos, por ende cobra relevancia en el mundo del reciclaje; adicionalmente, el EPDM cuenta con la capacidad de ser altamente cargado en su formulación lo cual hace que sea un material atractivo para la industria [4]. Generalmente se han reciclado desechos de caucho por medio de la pirólisis con el fin de aprovechar la energía generada en el proceso, sin embargo, este tipo de reciclaje genera afectaciones negativas al medio ambiente, por lo cual se han implementado otras alternativas como la incorporación de material reciclado triturado en mezclas, sin embargo, es escasa la literatura disponible sobre la factibilidad de este método de disposición de residuos sólidos. Algunos estudios han aportado información relevante sobre el comportamiento de las mezclas con partículas de EPDM – R triturado con tamaños entre 0.43 mm y 0.30 mm mencionando que la molienda mecánica genera partículas con elevada rugosidad y por ende mayor área superficial que favorece la adherencia con la matriz [3].

En la actualidad el EPDM reciclado triturado se ha utilizado como material de relleno en mezclas con NR, sin embargo, el EPDM no cuenta con sustituyentes fuertemente polares de tal forma que la atracción intermolecular queda limitada a las fuerzas de Van Der Waals, lo cual hace que exista poca interacción superficial entre el EPDM y el NR de tal manera que se han evaluado mecanismos de compatibilización al momento de fabricar mezclas, como el uso de látex para embeber las partículas de EDPM-R, el uso de EPDM-R modificado con EPDM virgen como un tercer componente de mezcla y su posterior vulcanización en dos etapas para producir co-reticulación con el caucho natural, también se ha estudiado la desvulcanización del EPDM-R implementando técnicas como el ultrasonido, las microondas o procesos termo-mecánicos [2], [15], [16]. De las técnicas disponibles en la literatura y para efectos de este trabajo de grado podría ser factible la compatibilización mediante técnicas como el ultrasonido o las microondas, sin embargo, de acuerdo con los resultados preliminares de un trabajo de grado finalizado en octubre

de 2022 en el marco las pruebas preliminares del proyecto CODI en el cual se desarrolló este estudio, y considerando los esfuerzos a los cuales estarán sometidas las piezas, se decidió realizar las mezclas sin medios compatibilizantes pues los compuestos han presentado comportamiento mecánico idóneo para las baldosas y se evitan procesos de compatibilización que aumentan los costos y tiempos de fabricación [17].

D. Procesamiento de mezclas de caucho

El procesamiento de las mezclas de caucho abarca la formulación, la etapa de mezclado, moldeo y la determinación del tiempo de vulcanización por medio de reometría oscilatoria de disco móvil; de acuerdo con la disponibilidad de equipos se trabajó con mezclado en molino de rodillos abiertos y el moldeo por compresión en prensa de vulcanización para la fabricación de láminas y cilindros, sin embargo, existen otros tipos de equipos para las mezclas, como los mezcladores tipo Banbury y los internos miniatura; así mismo, también se tienen diferentes métodos de moldeo como el moldeo por inyección y extrusión, entre otros [17]. En la formulación debe considerarse el análisis de la distribución granulométrica, temática que se abordará más adelante en este documento.

1) Proceso de conminución de la materia prima

Los procesos de conminución, entendiéndose como aquellos procesos que buscan reducir el tamaño de materias primas sólidas, están muy enfocados a los minerales o rocas, sin embargo, la reducción del tamaño de partícula también puede considerarse para los materiales elastoméricos ya que es una etapa importante en el reciclaje del caucho como materia prima para procesos posteriores. Estos procesos buscan reducir el tamaño del material de partida generando un aumento del área superficial de las partículas, la cual se inicia con la formación de una grieta o la propagación de una preexistente que se expandirá creando una nueva superficie. La cantidad de energía consumida en la conminución depende de la cantidad de grietas preexistentes, de este modo, en partículas más finas es menos posible la existencia de grietas y el gasto energético será mayor. Cabe resaltar que solo el 1% de la energía con la cual se alimentan los equipos es utilizada

en la reducción del tamaño de partícula ya que, además de la energía necesaria para dar inicio a la marcha del equipo, la energía puede ser almacenada por el material en el caso tal que la fuerza aplicada no supere el límite elástico y posteriormente se transforma en calor siendo aproximadamente de un 85% de la energía neta alimentada y un 13% en el movimiento del material dentro del equipo aproximadamente. [18], [19].

En el proceso de conminución de los materiales se han implementado equipos como el molino de bolas y la trituradora de cuchillas utilizados para materiales frágiles, por lo cual, la elección de estos depende de la naturaleza del material. En el caso de los elastómeros, estos tienen la capacidad de sufrir elevadas deformaciones antes de su rotura, por tanto, se utiliza la trituración por cizalla o por desgarramiento donde se aplican fuerzas cortantes o fuerzas contrarias y paralelas sobre el material [19].

2) *Formulación de mezclas de caucho*

Las formulaciones de caucho comprenden una gran variedad de aditivos los cuales cumplen unas funciones específicas, según estándares como la American Society for Testing of Materials (ASTM) indica que las formulaciones básicas pueden incluir entre 5 y 7 ingredientes, entre los cuales destacan, sistema vulcanizante, activador, acelerante y la base elastomérica. Cada uno de los ingredientes cumplen una función fundamental en cuanto a las características del entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en la vulcanización [20]. A continuación, se mencionarán cada uno de los ingredientes que componen una formulación básica de caucho.

La base elastomérica corresponde a materiales que tienen un comportamiento viscoelástico, donde coexisten el componente viscoso, encargado de la disipación de la energía, y un componente elástico, el cual está encargado de la transferencia de la energía; esta puede componerse de cauchos naturales o cauchos sintéticos los cuales se tratan en el apartado **VI.A** de este documento.

Los agentes vulcanizantes pueden ser de diferentes tipos, el más conocido y empleado para mezclas con caucho natural es el azufre, el cual está encargado de crear entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas [13]. De acuerdo con la relación azufre/acelerante, las formulaciones

pueden clasificarse como sistemas convencional (CV), eficientes (EV) o semi eficientes (SEV); para concentraciones de azufre entre 2 y 3.5 phr y una concentración de acelerante entre 0.5 y 1 phr el sistema se clasifica como convencional, generando así mayor proporción de enlaces polisulfídicos, mientras que concentraciones de azufre entre 0.25 y 0.7 phr y concentraciones de acelerante entre 2.5 y 5 phr corresponden a un sistema eficiente en el cual priman los enlaces monosulfídicos, para los sistemas de vulcanización semi eficientes se promueven los enlaces disulfídicos. Cabe destacar que las propiedades mecánicas y la estabilidad química de los compuestos vulcanizados dependen del sistema elegido, además que el proceso de entrecruzamiento se da entre el agente acelerante y el azufre [14], [21], [22].

Las reacciones de vulcanización pueden darse sin la presencia de activadores y/o acelerantes, sin embargo, el proceso puede durar de 3 a 5 horas hasta completarse el entrecruzamiento de las cadenas, por el contrario, en presencia de agentes activadores y acelerantes el tiempo para el proceso de vulcanización se reduce al orden de minutos, lo cual indica mayor productividad en procesos industriales [13].

Los acelerantes más empleados en mezclas con caucho natural son de naturaleza orgánica; estos cumplen la función de acelerar el proceso de vulcanización e incrementar la eficiencia del entrecruzamiento. Algunos de los acelerantes conocidos hacen parte de la familia de las benzotiazol sulfenamidas entre ellos, el TBBS, CBS, MBS y DCBS cumpliendo un papel importante en la velocidad de entrecruzamiento, entendiéndose ésta como la cantidad de enlaces entrecruzados que se forman sobre la cantidad total de unidades monoméricas en función del tiempo, y el tiempo *scorch* el cual es considerado como el tiempo requerido para que inicie la vulcanización [13].

El sistema activador en formulaciones poco aditivadas de caucho natural está conformado por el óxido de zinc y el ácido esteárico. El ácido esteárico es un ácido graso que se compone de 18 átomos de carbono sin dobles enlaces; la combinación del ácido esteárico y del óxido de zinc aumenta la velocidad en las primeras reacciones y el grado de entrecruzamiento, además, la presencia de Zn^{++} ubicado en lugares estratégicos da un aumento de la extensión de la formación de entrecruzamiento ya que se usa menos azufre en cada entrecruzamiento, adicionalmente el ácido esteárico ayuda con la solubilidad del ZnO mejorando su dispersión dentro del compuesto [13].

Por último, el uso del negro de humo es ampliamente utilizado como material particulado de refuerzo en diferentes tamaños con el fin de procesar compuestos con una mayor resistencia a la abrasión. Se ha evidenciado que el negro de humo tiene un efecto en el aumento de la dureza y mejoras en el comportamiento a tensión de las mezclas [23].

3) *Masticación y vulcanización de formulaciones de caucho*

La masticación del caucho puede llevarse a cabo en un molino abierto de rodillos, mezcladores tipo Banbury e internos miniatura, como se mencionó anteriormente, en este documento se hará énfasis en la masticación del caucho en molino de rodillos abierto debido a que es el método más ampliamente usado en la pequeña y mediana industria además de su disponibilidad en el laboratorio donde se realizó el trabajo experimental. La masticación es una de las etapas más relevantes en el proceso de fabricación de mezclas, puesto que se da la incorporación de los ingredientes a la base elastomérica según un orden establecido por el diseñador de la mezcla basado en la norma ASTM D3184; el esquema de mezclado influirá en las propiedades reológicas y en el comportamiento físico – mecánico de los compuestos [22] .

Luego del proceso de masticación de la mezcla, se deben determinar parámetros de vulcanización útiles como el t_{100} , el cual está relacionado con el tiempo necesario para que a la temperatura elegida se alcance el 100% de la vulcanización. Para tal fin se utiliza el reómetro de vulcanización de disco móvil (MDR por sus siglas en inglés); el principio de funcionamiento del equipo consta de la aplicación de una temperatura constante mientras se registra el torque requerido para vencer la oposición al movimiento mientras se da la reacción de vulcanización. Además del tiempo de vulcanización (t_{100}) el MDR reporta el torque mínimo ($T_{mín}$ o ML), el torque máximo ($T_{máx}$ o MH), la diferencia entre el torque máximo y el torque mínimo ($MH - ML$), así como el tiempo *scorch* y los módulos de almacenamiento (S') y pérdida de energía (S'') asociados al componente elástico y viscoso, respectivamente. Al ser ML el torque mínimo, este puede asociarse a la viscosidad de la mezcla en crudo sin haber sufrido un proceso de vulcanización y el MH puede relacionarse con la rigidez de la mezcla una vez se ha completado la reacción de vulcanización [20].

Como se mencionó, el torque mínimo (ML) está relacionado con la viscosidad de las mezclas en estado crudo y por ende con su procesabilidad, de este modo autores han reportado que la procesabilidad de los compuestos se ve dificultada por la adición e incremento de partículas de relleno, aumentando el valor del ML. El valor de MH está relacionado con las propiedades de las mezclas, por lo cual, está influenciado por el tipo de caucho, la cantidad de cargas, el sistema de vulcanización y el ciclo de mezclado [24], [25]. Adicionalmente, se ha reportado la relación directa entre la diferencia del torque máximo y el torque mínimo (MH – ML) con la densidad de reticulación de las mezclas [26].

4) Moldeo por compresión de artículos en caucho

El moldeo en materiales elastoméricos puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas entre esas el moldeo por inyección y compresión. Una de las ventajas del moldeo por compresión es la simplicidad en su diseño y la fabricación del molde, sin embargo, debe garantizarse que la temperatura dentro del molde sea lo más homogénea posible [27], [28]. Adicionalmente, el tiempo de moldeo es una de las variables importantes del proceso, la cual está directamente relacionada con el t100 determinado mediante MDR y con la geometría de la pieza. De manera general, el moldeo por compresión se basa en ubicar dentro de una prensa hidráulica con placas calefactoras un molde generalmente de acero con una cavidad de dimensiones preestablecidas, el cual se llenará con material elastomérico y con ayuda de la temperatura y elevadas presiones se moldeará el artículo requerido.

Estándares como la American Society for Testing of Materials (ASTM) cuentan con normas indicadas para el estudio de las propiedades mecánicas, entre ellas, la rigidez de las mezclas sometidas a esfuerzos de compresión uniaxial, resistencia al desgaste y dureza, para lo cual las probetas se moldean por compresión de acuerdo con las dimensiones establecidas en la ASTM D575, ASTM D5963 y ASTM D2240, respectivamente.

E. Baldosas piezoeléctricas

Las baldosas piezoeléctricas constituyen un sistema de energía renovable diseñado con el fin de transformar la energía mecánica en energía eléctrica. La tecnología piezoeléctrica consiste en el uso de cristales que al ser sometidos a esfuerzos mecánicos liberan cargas eléctricas; sin embargo, además del sistema piezoeléctrico se tiene la superficie de contacto la cual se ha diseñado en diversos materiales y con diferentes configuraciones, entre ellos está el caucho y mezclas de caucho con material reciclado de neumáticos. Cabe resaltar que el papel que cumple la superficie de la baldosa piezoeléctrica es fundamental, ya que es la encargada de transferir de forma eficiente la energía mecánica al sistema piezoeléctrico. En la **Fig. 5.** se ilustra un sistema de baldosas piezoeléctricas PAVEGEN en proceso de instalación [29], [30].



Fig. 5. Baldosas piezoeléctricas PAVEGEN [30].

Debido a que las baldosas piezoeléctricas están sometidas a esfuerzos de compresión impartidos por el caminar de las personas, se hace interesante realizar ensayos con el fin de conocer la rigidez y el comportamiento de las mezclas en compresión uniaxial.

Se ha encontrado que la presión que ejerce el pie sobre una superficie es de aproximadamente 0.4 MPa, sin embargo, esta medida de presión es susceptible a factores como la velocidad del caminar de las personas, el tipo de marcha, la longitud del paso, entre otros factores. Adicionalmente, se ha reportado que la distribución de las fuerzas en la planta del pie puede variar y concentrarse en el talón o en los dedos del pie, lo cual hará que varíe dicha medición [31], [32]. Es necesario conocer la presión aproximada ejercida por el caminar de las personas para de este modo evaluar el comportamiento en compresión a condiciones reales de trabajo de las baldosas piezoeléctricas.

La dureza es una medida que determina la oposición de los materiales a ser penetrados o rayados, para el caso de los elastómeros la dureza se mide en la escala Shore A, sin embargo, en casos donde el material exhibe un valor de dureza que supera el rango de la escala Shore A se utiliza la escala de dureza Shore D [33].

El desgaste puede entenderse como la pérdida de material producido por fricción contra otra superficie; para los materiales elastoméricos existen diversos mecanismos de desgaste, entre ellos el microcorte, formación de ondas, formación de rollos, adhesión al contracuerpo, abrasión y delaminación. Durante la fricción, el caucho presenta fuerzas de adhesión dominantes y la formación de un menisco en el interfaz de las fases reticuladas y no reticuladas del caucho y el contra cuerpo, lo que hace que los mecanismos de desgaste en los materiales elastoméricos deban estudiarse por separado del resto de materiales [33]–[35].

Uno de los mecanismos de falla por desgaste abrasivo deslizante en materiales elastoméricos es la formación de ondas de Schallamach; este fenómeno se da debido a la adherencia de una mayor fracción de área del caucho a un contra cuerpo con mayor dureza, en presencia de una fuerza tangencial significativa. La adherencia entre ambos materiales se da mediante la presencia de enlaces secundarios del tipo Van Der Waals [36], [37]. La **Fig. 6** muestra el patrón de ondas de Schallamach formadas en una superficie de desgaste de un material elastomérico.

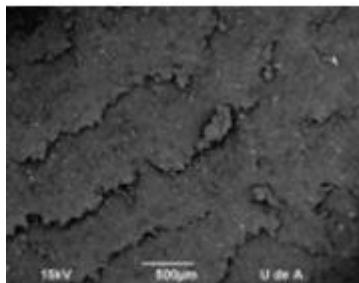


Fig. 6 Patrón de desgaste por ondas de Schallamach presente en materiales elastoméricos [34].

Otro de los mecanismos de desgaste que pueden presentarse en los elastómeros es desgaste por formación de rollos o rodillos, este se da cuando la resistencia del elastómero es menor que la resistencia del contra cuerpo y para una cantidad de trabajo por fricción mayor que para los demás

mecanismos, por lo cual puede presentarse con facilidad en cauchos con baja resistencia al desgaste. Cuando el desgaste se da por formación de rollos, generalmente, el caucho se desliza sobre una superficie lisa tal que la histéresis por deformación sea baja y la fricción de adhesión alta. En la **Fig. 7** se ilustra la formación de rollos durante el desgaste [36], [37].

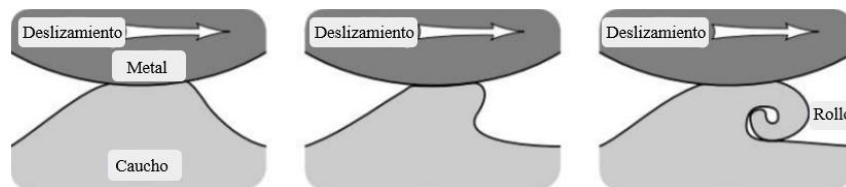


Fig. 7 Formación de rollos durante el desgaste en material elastomérico [37].

El desgaste por abrasión se da como consecuencia de la falla mecánica de piezas sometidas a tensiones de tracción ocasionadas por la fricción que genera la rugosidad de la superficie del contracuerpo, la proyección de un abrasivo sobre un elastómero genera patrones de abrasión con estructuras periódicas causadas por el desprendimiento del material en forma de surcos. Generalmente se tiene un componente de desgaste por fatiga y este puede identificarse si se presentan grietas en la superficie del elastómero, asociado también al fenómeno conocido como delaminación. Los patrones de abrasión se clasifican en abrasión intrínseca (ausencia de patrones) y abrasión de patrón (presencia de marcas perpendiculares a la dirección de movimiento) como se ilustra en la **Fig. 5** [36], [38].



Fig. 8. Patrón de desgaste por abrasión presente en materiales elastoméricos [36].

Cabe destacar que el desprendimiento de material en pruebas de desgaste se ve afectado por defectos internos que tenga el material de prueba como consecuencia del moldeo por compresión,

adicionalmente, estudios reportan que la abrasión de los materiales elastoméricos como el caucho depende de propiedades mecánicas como el módulo elástico y la dureza [39].

G. Herramientas estadísticas para análisis de datos

El análisis estadístico de la información suministrada por las pruebas experimentales es de gran utilidad para tomar decisiones sustentadas con criterios objetivos. El análisis de varianza (ANOVA), la prueba de Tukey y las pruebas pareadas (t-test), son herramientas útiles para determinar si existen diferencias significativas en una población o entre grupos.

Las herramientas mencionadas previamente deben cumplir una serie de supuestos, como lo es normalidad y homocedasticidad para el conjunto de datos que hacen parte de la muestra de una población. Gráficos como los histogramas, cajas de bigotes, gráficos Q-Q Normal, son herramientas útiles que de manera descriptiva permiten determinar si la muestra cumple con una distribución normal, adicionalmente existen pruebas de normalidad como Shapiro – Wilk y D’Angostino – Ksquared, las cuales se describirán posteriormente en este documento.

Como parte de la estadística descriptiva se tienen medidas de tendencia central como el promedio (valor que representa el punto de equilibrio de la distribución de datos), la mediana (valor que representa que el 50% de la población tiene valores inferiores y el otro 50% tiene valores superiores) y la moda (valor que más se repite en el conjunto de datos) y de dispersión como la desviación estándar, los rangos intercuartílicos y los valores mínimo y máximo, sin embargo, antes de presentar una medida de tendencia central o dispersión debe verificarse el supuesto de una distribución normal para los datos [40].

A continuación, se describirán cada una de las pruebas de normalidad implementadas para determinar si las muestras hacen parte de una distribución normal. Cabe destacar que para cada una de las pruebas realizadas se presenta el valor p como indicador de la probabilidad de que la diferencia observada sea resultado del azar [41].

La prueba **Shapiro – Wilk** es una de las pruebas más utilizadas para evaluar el supuesto de normalidad de las muestras, este es útil para determinar la tendencia normal en muestras menores a 50 datos, la hipótesis nula de normalidad se rechaza si el estadístico Shapiro – Wilk (≤ 1) es menor que el valor de significancia dado. El valor del estadístico W es sensible para muestras pequeñas que no presenten un comportamiento normal, por lo cual es más probable cometer error [42], [43]. La prueba **D’ Angostino and Pearson** combinan dos estadísticos los cuales son capaces de detectar desviaciones de la normalidad debido a la asimetría o curtosis, por tanto, es especialmente efectivo para valores que no se ajustan a una distribución normal [44].

Los gráficos de cajas y bigotes son de gran ayuda en análisis estadísticos descriptivos al tener la posibilidad de mostrar gráficamente la desviación de los datos, los datos atípicos, la media y la mediana de la muestra, de este modo, de acuerdo con la simetría de los percentiles se puede determinar que la muestra tiene un comportamiento normal. Adicionalmente, cuando se compara un conjunto de muestras los gráficos de cajas y bigotes permiten intuir si existen diferencias significativas entre muestras. En la **Fig. 9** se ilustra un gráfico de cajas y bigotes donde se describe cada una de sus partes.

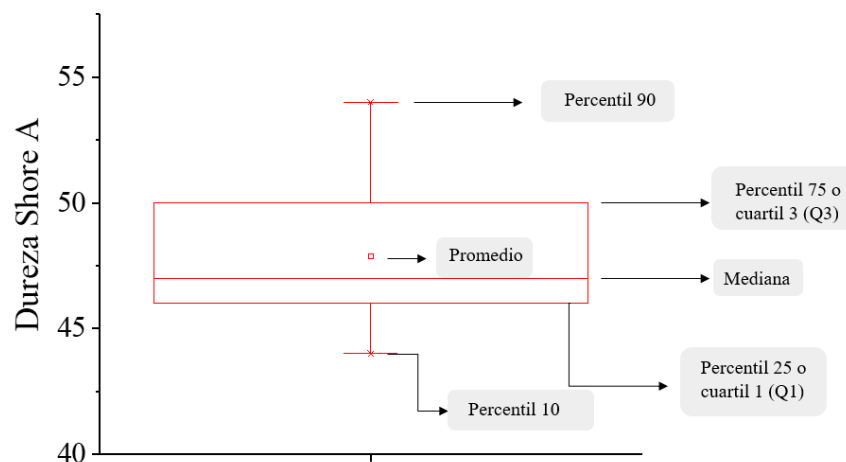


Fig. 9. Gráfico de cajas y bigotes para un resultado de dureza Shore A. Fuente: elaboración propia.

Los gráficos Q-Q Normal, se basan en la comparación de los cuantiles de una distribución de datos con los cuantiles de una distribución teórica expresados en un gráfico x vs y. La normalidad de la muestra se determina gráficamente a medida que los puntos de la distribución de

la muestra sean más cercanos a la línea continua que representa la distribución teórica. La **Fig. 10** ilustra un gráfico Q-Q Normal en el cual la muestra presenta una distribución normal [43].

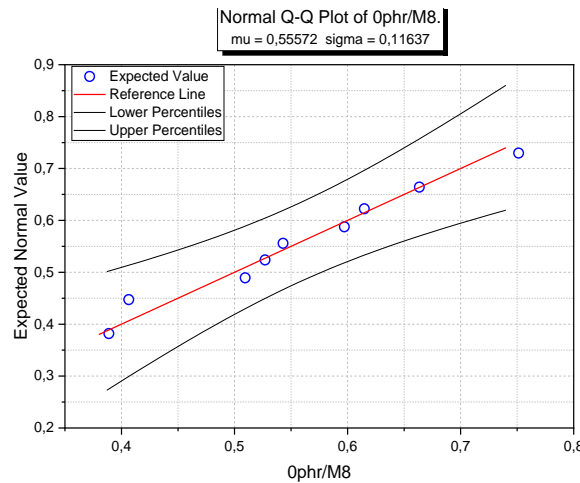


Fig. 10. Gráfico Q-Q Normal. Fuente: elaboración propia.

Además del supuesto de normalidad, debe cumplirse también el supuesto de homocedasticidad, el cual hace referencia a la homogeneidad de las varianzas en los diferentes niveles de un factor; algunas de las pruebas comúnmente utilizadas son las pruebas de Levene y Brown & Forsythe. Para datos que presentan un comportamiento que no se ajusta a una distribución normal la prueba de Levene es una buena opción ya que cuenta con una amplia variedad de distribuciones, de este modo, cuando las muestras cumplen con una distribución normal de manera independiente y presentan grandes variaciones la prueba de Brown & Forsythe muestra tener un mejor desempeño [45].

Como parte del análisis estadístico en el cual se busca identificar si existen diferencias estadísticamente significativas entre muestras, se presenta una breve descripción de pruebas como el análisis de varianza (ANOVA), la prueba de Tukey y las pruebas pareadas (t-test).

El ANOVA es una herramienta estadística la cual se basa en la comparación de las medias de los grupos entre sí, para determinar si estas diferencias son significativas se compara el valor p con el nivel de significancia y así se evalúa la hipótesis nula, la cual determina que todas las medias de la población son iguales, de este modo, si el valor p es menor o igual que el nivel de significancia es poco probable que la hipótesis nula sea cierta, de lo contrario, si el valor p es mayor que el nivel

de significancia es más probable que la hipótesis nula sea cierta. Por lo regular, los análisis de varianza son apoyados con la prueba de Tukey ya que esta permite determinar diferencias estadísticamente significativas entre par de muestras [41].

La prueba de Tukey conocida también como la prueba totalmente significativa (WSD por las siglas en inglés de Wholly Significant Difference) usado cuando las hipótesis de comparación se dan por pares y la tasa de error tiende a controlarse de manera experimental, se considera, al igual que en el ANOVA, que cada una de las muestras se rigen a una distribución normal con homogeneidad en sus varianzas [46]. Otras pruebas, como las pruebas pareadas (t – test) son empleadas para el mismo fin, sin embargo, las pruebas t – test son más confiables cuando se trata de muestras con una cantidad de observaciones reducida.

La prueba t – test se basa en la comparación de las medias, donde el valor de t representa el número de unidades estándares que separan las medias de los dos grupos; el valor estadístico de t rechaza o acepta la hipótesis nula, este se compara con la distribución t Student con $n-1$ donde n es la cantidad de observaciones, este análisis es equivalente a un análisis de varianza por bloques aleatorios, donde los pares corresponden a bloques [47].

VII. METODOLOGÍA

A. *Revisión del estado del arte*

En el transcurso del desarrollo del trabajo de grado se llevó a cabo una revisión bibliográfica periódica del estado del arte en temas relacionados con los objetivos planteados, teniendo presente la motivación principal de esta investigación. Se abordaron bases de datos tales como Science Direct, Scopus, Google Scholar, Research Gate entre otras.

B. *Análisis de la distribución granulométrica del EPDM triturado posconsumo*

Posteriormente al proceso de conminución primaria en una trituradora de cuchillas para materiales elastoméricos, se tomó la muestra correspondiente a 20.8 Kg de material particulado y se realizó una separación mediante el método de Jones y se obtuvieron dos partes del material, cada una de las partes se volvió a separar para finalmente tener 4 partes de 10.4 Kg, 5.5 Kg, 2.6 Kg y

1.5 Kg de EPDM-R triturado, seguidamente se tomaron dos de las cuatro partes obtenidas y se le realizó un cuarteo por torta, se obtuvo una muestra representativa de 619.3 g de material particulado y se procedió a tamizar haciendo uso de la serie malla 4, 6, 8, 10, 14, 16, 30, 45, 60 y fondos. En la **Fig. 11**, se muestra la separación por medio del método de Jones y el cuarteo por torta, las x rojas sobre el material particulado indica que se escogieron las partes contrarias.

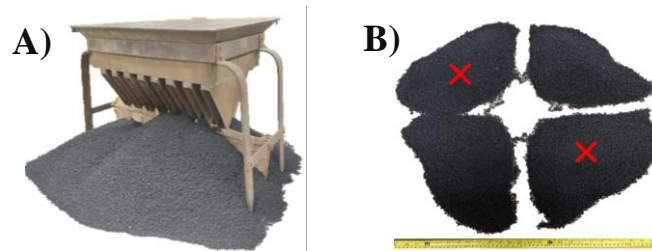


Fig. 11. Distribución granulométrica, A) Separación método de Jones, B) cuarteo por torta.

C. Elección del contenido y del tamaño de partícula de EPDM triturado posconsumo, utilizado como material de carga en mezclas EPDM-R/NR

Existen numerosas publicaciones estudiando el efecto de la adición de caucho reciclado triturado posconsumo y/o material polimérico reciclado a mezclas con base elastomérica donde el tamaño de partícula implementado no ha superado las 850 μm , pero considerando los objetivos de este trabajo de grado se buscó implementar técnicas de procesamiento que consuman la menor cantidad de energía. Como se mencionó, la energía usada en la reducción del tamaño de partícula de materiales elastoméricos por medio de la trituración utiliza solo el 1% de la energía alimentada al equipo, por tanto, de acuerdo con la distribución granulométrica del material reciclado, se eligieron 3 tamaños de partículas los cuales representaron un porcentaje acumulado mayor en la distribución con un tamaño de partícula mayor a 850 μm [48], [49].

Adicionalmente, se hizo una revisión de la literatura con el fin de determinar los contenidos de EPDM-R triturado posconsumo que se han utilizado; estudios han reportado el efecto de partículas en mezclas de caucho con contenidos desde 0phr hasta generalmente 50phr, por tanto, la variación de EPDM-R triturado posconsumo en mezclas con caucho natural se realizó agregando

0, 10, 30 y 50phr de material particulado. Se buscó que el rango elegido pudiera mostrar una tendencia clara de las propiedades a evaluar, teniendo marcado un límite inferior y uno superior [].

D. Diseño de experimentos

En este trabajo se aplicó el diseño de experimentos por bloques que se esquematiza en la **Fig. 12**. Se puede inferir que el efecto del tamaño de partícula se estudió con mezclas con 30 phr de EPDM-R, mientras que el efecto del contenido de EPDM-R reciclado se estudió con mezclas con partículas pasantes por malla 6 y retenidas en malla 8.

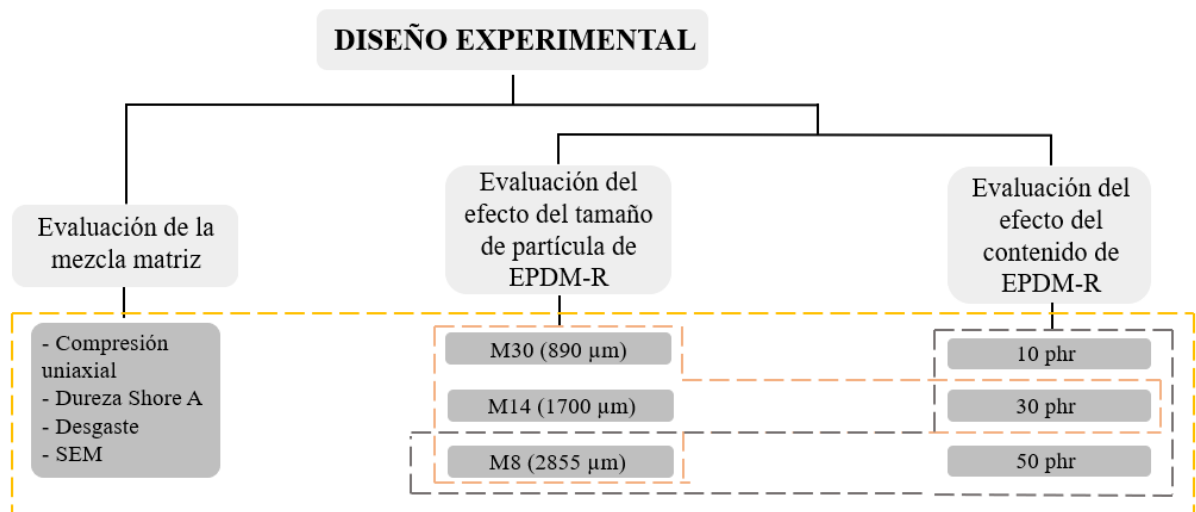


Fig. 12. Diseño experimental empleado en este trabajo.

E. Formulación de las mezclas de caucho EPDM-R/NR

En este trabajo se usó caucho natural como base elastomérica para las mezclas por provenir de un recurso renovable y presentar propiedades de amortiguación únicas, complementando los resultados presentados en el trabajo de grado previamente finalizado [17] en el marco del proyecto CODI del cual hace parte el estudio aquí publicado. La formulación usada se presenta en la TABLA I, y fue elegida por el grupo de Materiales Poliméricos de la Universidad de Antioquia para el proyecto CODI acogiéndose a la norma ASTM D3184 “No. 2A Black Filled” [17], [50] por ser poco aditivada permitiendo usarla como estándar para propósitos de comparación con otros reportes de la literatura.

TABLA I
FORMULACIÓN USADA EN phr (PARTES POR 100 DE CAUCHO DE CAUCHO NATURAL SECO)

Material	phr
NR	100
EPDM-R (M8, M15, M30)	0, 10, 30,50
ZnO	5
S	2.25
Ácido esteárico	2
Negro de humo N330	35
TBBS	0.7

NR: caucho natural seco en lámina, EPDM-R: caucho etileno-propileno-dieno- monómero reciclado, ZnO: óxido de zinc, S: azufre, TBBS: N-Tert-butil-benzotiazol sulfenamid, M8-M15-M30: malla 8, 15 y 30 respectivamente.

De acuerdo con la formulación presentada en la **TABLA I** y la relación azufre/acelerante se tiene un sistema de vulcanización convencional, que de acuerdo con la literatura debe formar anillos heterocíclicos de seis miembros además de dobles enlaces olefínicos conjugados a lo largo de la cadena principal del polímero otorgándole a la formulación alta elasticidad y baja resistencia a la degradación en ambientes oxidativos [13]. En artículos de uso común esta baja resistencia se atenúa usando aditivos antioxidantes o usando películas protectoras, pero esas variantes no hacen parte de los objetivos de este trabajo.

F. Preparación de la mezcla matriz e incorporación del EPDM triturado posconsumo mediante el uso de molino abierto

El proceso de mezclado de la formulación mostrada en la **TABLA I** se realizó en un molino de rodillos abierto marca Bolling con rodillos de 15,24 cm de diámetro por 30,48 cm de largo y con una relación de giro entre rodillos de 1:1,25. Se prepararon 3 mezclas matriz, cada una de 500 g sin emplear EPDM-R siguiendo el protocolo de mezclado de la norma ASTM D3184. Posteriormente se adicionó cada uno de los contenidos de EPDM-R en los tamaños respectivos según el diseño de experimentos presentado en la **Fig. 12**. En la **Fig. 13** se detalla el proceso de mezclado para la mezcla matriz.

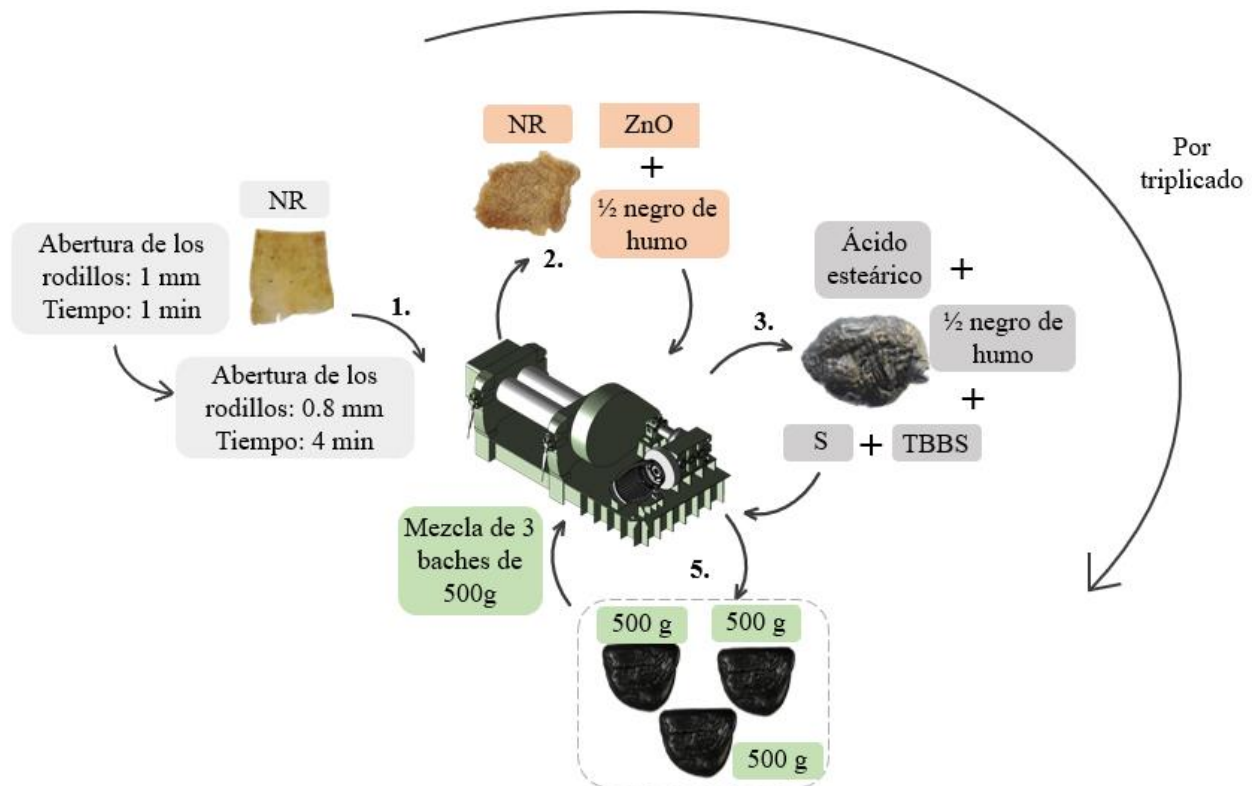


Fig. 13. Esquema proceso de mezclado para mezcla matriz.

G. Determinación del tiempo y la temperatura de vulcanización para las mezclas EPDM-R/NR mediante el uso de reometría de disco oscilatorio (MDR):

Con ayuda de un reómetro de disco móvil marca Pioneer y haciendo uso de la norma ASTM D5289 se realizaron análisis reométricos por triplicado previamente a la vulcanización de probetas con el fin de conocer el tiempo donde se halla dado aproximadamente el 100% de la vulcanización (t_{100}) a una temperatura de 160 °C, además de otros parámetros relevantes como el torque mínimo ML y máximo MH.

H. Vulcanización de las mezclas de caucho EPDM-R/NR mediante moldeo por compresión:

1) Probetas para ensayos de compresión uniaxial estáticos:

Se moldearon probetas para ensayos de compresión uniaxial estáticos de 12.5 mm de altura por 29 mm de diámetro según la norma ASTM D575 en una prensa hidráulica con placas calefactoras que calentaron el molde hasta alcanzar 160 °C. La literatura reporta que se ha usado un factor de 11/3 veces el tiempo t_{100} para la vulcanización de probetas de compresión con las dimensiones elegidas [51], tiempo que fue implementado para la vulcanización de cada una de las muestras objeto de estudio. En la **Fig. 14** se ilustra la metodología empleada para el moldeo por compresión de las mezclas.

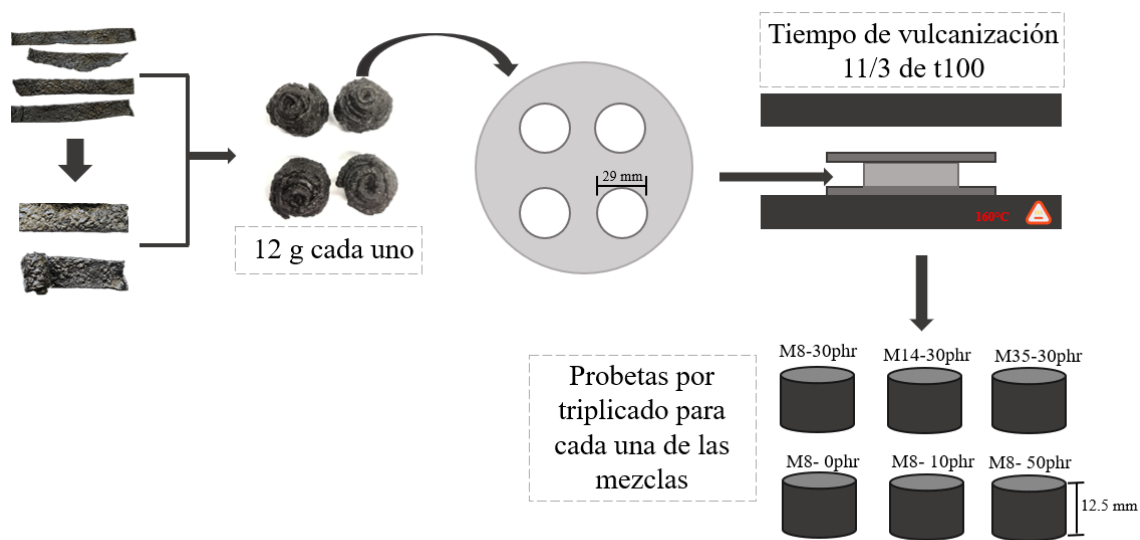


Fig. 14. Metodología implementada para vulcanizar probetas cilíndricas.

2) *Probetas para ensayos de desgaste:*

Se moldearon probetas para ensayos de desgaste de 12.5 mm de altura por 16 mm de diámetro según la norma ASTM D5963 en una prensa de calentamiento a 160 °C. El tiempo de prensado se determinó considerando las dimensiones de la probeta de desgaste y teniendo en cuenta que para probetas de 12.5 × 29 mm se usó un factor de 11/3 veces el tiempo t_{100} y para láminas de 2 mm de espesor se usa un factor de 1 vez el tiempo t_{100} , por lo cual se calculó el factor para determinar el tiempo necesario de vulcanización en probetas de desgaste el cual fue de 2.52 veces el t_{100} . Se usó la metodología de vulcanización de probetas cilíndricas (ver **Fig. 14**) con

variaciones como el tiempo de prensado y la cantidad de material necesaria para llenar las cavidades. Se usó aproximadamente 2 g de mezcla por cavidad.

I. Medición de resistencia al desgaste

A cada una de las mezclas se le realizaron ensayos de desgaste abrasivo por triplicado bajo la norma ASTM D5963 usando el método A de probeta fija. El ensayo consistió en ubicar cada una de las probetas sobre la superficie de un cilindro cubierto con papel de lija, el cual gira sobre su propio eje, mientras la probeta recorre la longitud del cilindro en movimiento soportando un contrapeso de acuerdo con su dureza. En la **Fig. 15 A)** se muestra una imagen del equipo implementado y en la **Fig. 15 B)** se ilustra uno de los ensayos en curso.



Fig. 15. Prueba de resistencia al desgaste en cauchos, bajo la norma ASTM D5963, método A. **A)** Abrasión de caucho MAQTEST, **B)** Probeta de caucho durante el ensayo.

J. Medición de dureza Shore A y ensayos de compresión uniaxial estáticos:

Se realizó la medición de dureza Shore A bajo la norma ASTM D2240 por triplicado a cada una de las mezclas a analizar. Teniendo en cuenta la heterogeneidad de las mezclas debido a la presencia de caucho triturado posconsumo, se decidió tomar 15 mediciones de dureza por mezcla.

Se realizaron ensayos de compresión uniaxial estáticos en máquina universal de ensayos marca Shimadzu AGS 50 KN sobre las probetas moldeadas después de 16 h de efectuada la vulcanización según lo que recomienda la norma ASTM D575. Los ensayos de compresión uniaxial se realizaron bajo condiciones extremas de carga, teniendo en cuenta que como se mencionó en el marco teórico la presión que ejerce el pie sobre una superficie al momento de caminar es de aproximadamente 0.4 MPa y considerando la variabilidad intrínseca de la medición,

por lo tanto, se decidió evaluar las mezclas en condiciones extremas limitando el ensayo por fuerza hasta alcanzar una carga de aproximadamente 0.8 MPa a una velocidad de 12 mm/min.

K. Análisis de la superficie de falla en probetas sometidas a ensayos de desgaste:

Se realizó un análisis de la superficie de falla de las probetas sometidas al ensayo de desgaste mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio marca JEOL JSM – 6490LV que opera con un voltaje de aceleración de 20 kV y en microscopio estéreo marca Zeiss Stemi 508 con el fin de identificar el efecto del tamaño de partícula y el contenido de EPDM-R sobre los mecanismos de desgaste en las mezclas objeto de estudio. Se analizó la interacción entre partículas de EPDM-R y la matriz de NR y, adicionalmente, se realizaron análisis de composición elemental con EDS para la matriz sin partículas y en zonas cercanas a las partículas. La superficie de falla para el análisis por imágenes SEM y EDS fueron metalizadas con películas delgadas de oro debido a la baja conductividad eléctrica del caucho. Se utilizaron estándares de CaCO_3 , SiO_2 , MgO, Wollastonita y Zn para la identificación de C, Si, O, Ca y Zn en las mezclas.

L. Análisis estadístico de los resultados obtenidos:

El análisis estadístico de la información obtenida a partir de las pruebas experimentales se realizó en el programa informático OriginLab. Los resultados obtenidos para el módulo secante al 20% y 5% de deformación y la pérdida de volumen en desgaste se analizaron mediante pruebas de normalidad con un nivel de confiabilidad del 95% basadas en pruebas Shapiro Wilk, D'Angostino – Ksquared y diagramas Q-Q Normal, posteriormente, se realizaron pruebas pareadas (T-test) con un nivel de confiabilidad del 95%. Los resultados de dureza Shore A de las muestras se analizaron mediante pruebas de normalidad como Shapiro Wilk y D'Angostino – Ksquared apoyadas de histogramas y gráficos de cajas y bigotes, posteriormente, con el fin de determinar diferencias significativas se realizó un análisis de varianza (ANOVA) apoyado con una prueba Tukey. El análisis de homogeneidad de varianzas se realizó apoyado de pruebas de Leven's y Brown-Forsythe.

M. Criterio de elección de mezclas según las propiedades evaluadas

Además de la elección del contenido y el tamaño de material reciclado a incorporar en las mezclas, es importante determinar una ruta para elección de las mezclas que cumplan con los objetivos previstos, por tanto, en la **Fig. 16** se detalla el análisis realizado para la elección de la mezcla en cuanto a las propiedades estudiadas.

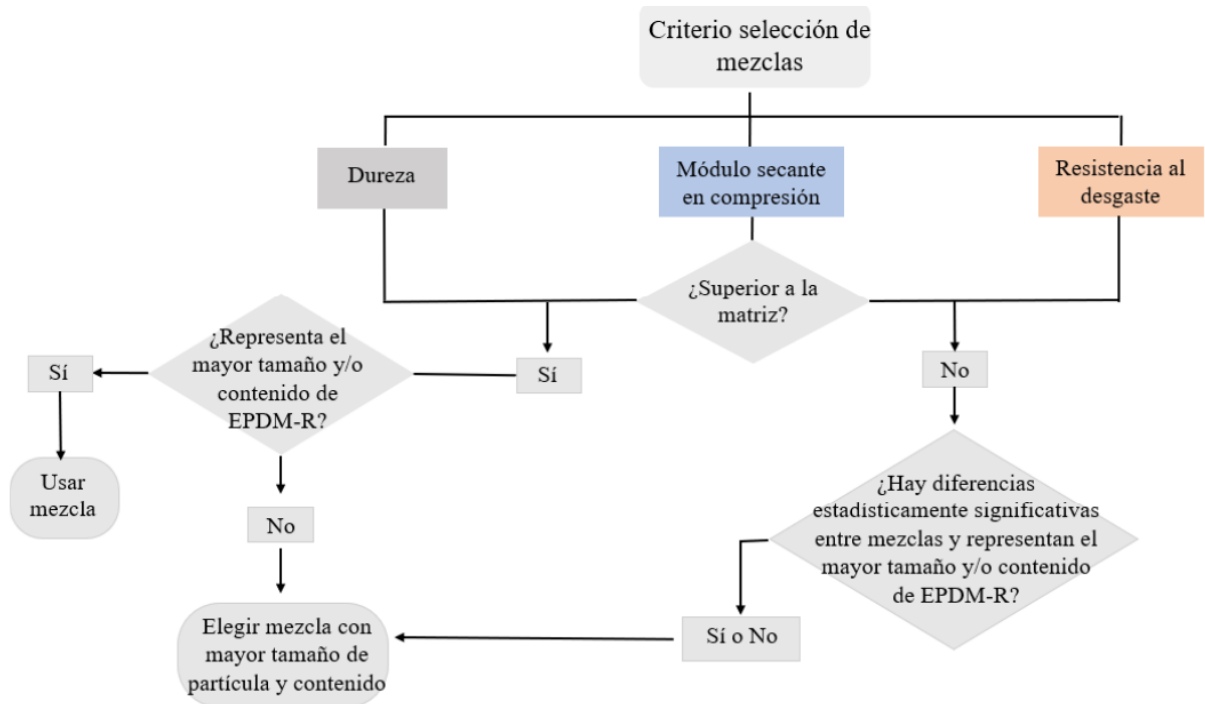


Fig. 16. Diagrama de flujo para la elección de las mezclas a emplear.

VIII. RESULTADOS

A. Distribución granulométrica

El EPDM posconsumo provenía de perfiles de ventanas del metro de Medellín, el cual fue conminuido en una trituradora de cuchillas y al cual se le realizó un análisis de distribución granulométrica; en la **TABLA II** se presenta el resultado con su respectiva curva de distribución en la **Fig. 17**.

TABLA II
DISTRIBUCIÓN GRANULOMETRICA PARA EL MATERIAL PARTICULADO EPDM-R

Número de malla	Abertura del tamiz [μm]	% pasante acumulado
4	4750	99.95
6	3350	95.64
8	2360	49.99
10	2000	34.97
14	1400	12.21
16	1180	7.11
30	600	2.54
45	355	1.45
60	250	0.99

En la **Fig. 17** se puede observar que el material en gran medida tiene un tamaño de partícula grueso y eso es debido a que el material solo pasó por una trituración primaria. El resultado obtenido en la distribución granulométrica soporta la decisión tomada en cuanto a los tamaños de partícula a utilizar ya que se dio prioridad a los tamaños que mayor cantidad en gramos se obtuvieron de la molienda realizada.

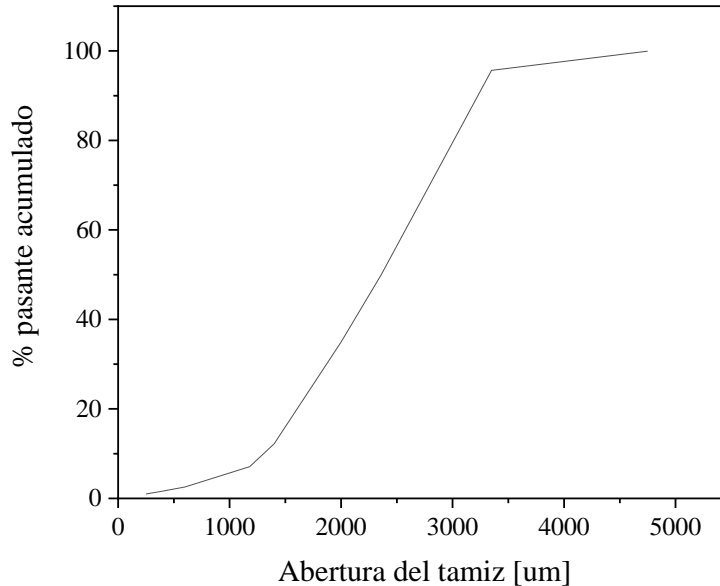


Fig. 17. Distribución granulométrica para el EPDM-R triturado.

B. Reometría de vulcanización

La **TABLA III** muestra los resultados del torque mínimo (ML) y de la diferencia entre el torque máximo y el torque mínimo (MH – ML) de las reometrías de vulcanización para cada una de las mezclas analizadas.

TABLA III
RESULTADOS REOMETRÍAS DE VULCANIZACIÓN PARA LAS MEZCLAS ESTUDIADAS.

Mezcla	ML [dN.m]	MH-ML [dN.m]
0phr	0.62 ± 0.01	10.77 ± 0.05
M30 – 30phr	0.85 ± 0.02	9.99 ± 0.06
M14 – 30phr	0.03 ± 0.96	10.17 ± 0.05
M8 – 30phr	0.95 ± 0.08	10.58 ± 0.10
M8 – 10phr	0.82 ± 0.21	10.65 ± 0.08
M8 – 50phr	1.39 ± 0.18	10.18 ± 0.07

La **Fig. 18** muestra la curva reométrica típica S' para las mezclas con 30 phr variando el tamaño de partícula, en la que es posible observar que los torques mínimo y máximo aumentan con el tamaño de partícula, comportamiento que se analizará más adelante.

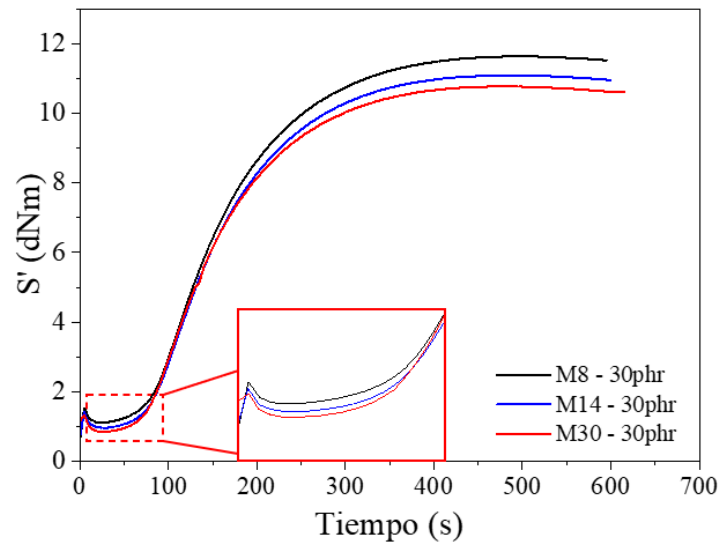


Fig. 18. Curva reométrica típica para mezclas de caucho natural con EPDM-R.

El torque mínimo (ML) y la diferencia entre torques (MH – ML) al variar el tamaño de partícula de EPDM – R en mezclas con 30 phr de partículas se muestra en la **Fig. 19**.

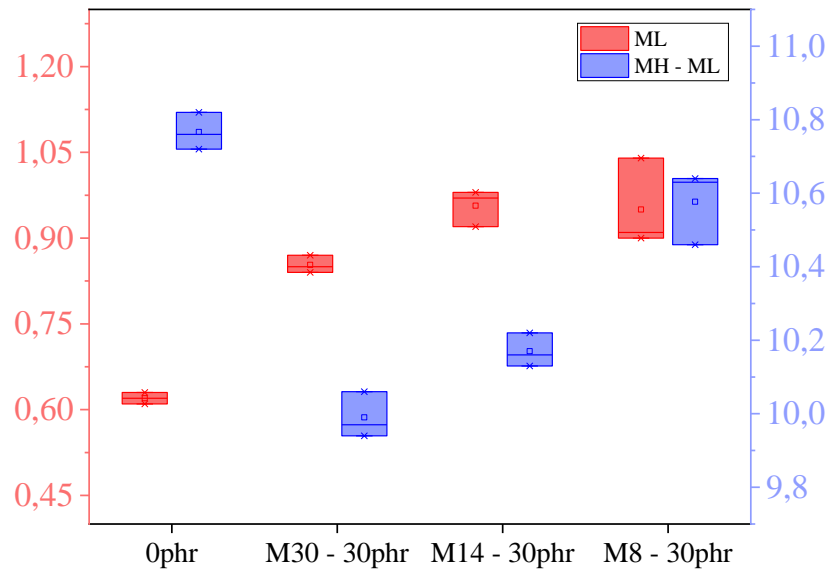


Fig. 19. Efecto del tamaño de partícula en el torque mínimo ML y la diferencia del torque máximo y el mínimo MH – ML para mezclas con 30phr de EPDM-R.

De acuerdo con los resultados presentados en la **Fig. 19** se observa que a medida que aumenta el tamaño de partícula aumenta el torque mínimo y comparando las mezclas con EPDM-R se observa también un aumento en la diferencia de torques ($MH - ML$).

Teniendo en cuenta que el torque mínimo está relacionado con la rigidez de la mezcla en estado no vulcanizado, el aumento del torque mínimo con el aumento en el tamaño de partícula podría asociarse a una mayor restricción en el movimiento de las cadenas poliméricas cuando se usan partículas de EPDM-R más grandes. La relación $MH - ML$ según algunos autores puede asociarse a la rigidez del compuesto vulcanizado y aumenta cuando aumenta la densidad de reticulación, por lo tanto, los resultados indican que la adición de EPDM-R disminuye la rigidez y la densidad de reticulación de los compuestos con respecto a la de la mezcla matriz, pero las mezclas con partículas de EPDM-R de mayor tamaño exhiben mayor rigidez y densidad de reticulación, lo cual se debe a un efecto combinado entre la adsorción y migración de aditivos hacia las partículas de EPDM-R desde la matriz o viceversa y la relación entre la disminución de área superficial con el aumento del tamaño de partícula, ya que se puede dar la adsorción de aditivos como azufre o activadores en mayor medida por las partículas con una mayor área superficial lo cual influye directamente en la disminución de la densidad de reticulación y por ende en la disminución de la rigidez [24], [52].

La **Fig. 20** muestra el efecto del contenido de EPDM-R en el torque mínimo y en la diferencia $MH-ML$ para las mezclas con partículas pasantes por malla 6 y retenidas en malla 8.

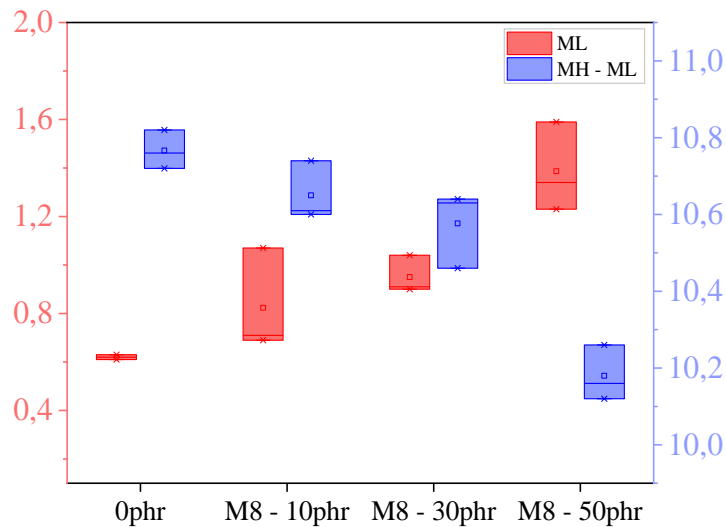


Fig. 20. Efecto del contenido de EPDM-R en el torque mínimo ML y en MH-ML para mezclas con partículas pasantes por malla 6 y retenidas malla 8

La **Fig. 20** muestra dos tendencias bien definidas: el torque mínimo aumenta a medida que se incrementa el contenido de EPDM-R, mientras que la diferencia MH – ML se observa una disminución de esta con el aumento del contenido de EPDM-R. Como se mencionó previamente, MH – ML está asociado a la densidad de reticulación y rigidez de los compuestos, de este modo, la disminución de MH – ML puede estar asociada de igual manera a la adsorción de azufre u otros ingredientes como activadores o acelerantes por parte del EPDM-R desde la matriz, ya que al aumentar el contenido de material particulado incrementaría la adsorción de azufre, activadores o acelerantes. La hipótesis planteada puede verificarse con los resultados de EDS de las partículas de EPDM-R que se presentan en la **Fig. 30** puesto que se encontró presencia de Si proveniente posiblemente de los perfiles de EPDM usados en la ventanería de los trenes del Metro de Medellín, de tal manera que las sílicas usadas en mezclas de caucho pueden formar puentes de hidrógeno con materiales polares e influir en la densidad de reticulación generando el comportamiento que se encontró en este trabajo [53]. El aumento del torque mínimo ML podría estar asociado a la dificultad de impartir un movimiento oscilatorio por parte del disco móvil del reómetro a una mezcla con una mayor cantidad de EPDM-R ya que estas partículas tienen una rigidez mucho mayor que la mezcla en estado no vulcanizado.

Para verificar esta hipótesis, se realizó una reometría para las partículas de EPDM-R y para las partículas de EPDM-R con azufre. Los resultados que se presentan en la **TABLA IV** mostraron que la adición de azufre a las partículas de EPDM-R disminuyen el ML y aumentan la diferencia MH-ML, por lo tanto, se puede afirmar que las partículas de EPDM-R están consumiendo una parte del azufre que se adiciona lo cual genera que aumente el valor de MH – ML.

TABLA IV
RESULTADOS REOMETRÍAS DE VULCANIZACIÓN PARA EPDM-R.

Muestra	ML [dN.m]	MH-ML [dN.m]
EPDM-R sin S	18.49	2.85
EPDM-R con S	12.50	5.20

C. Resultados de compresión uniaxial:

A partir de los ensayos de compresión uniaxial realizados a una velocidad de 12 mm/min y reportando según lo mencionado en la norma ASTM D575 el tercer ciclo de carga se obtuvieron los siguientes resultados:

1) Efecto del tamaño de partícula sobre el módulo secante al 5 y 20% de deformación para las mezclas con 30phr

A partir de los ensayos de compresión uniaxial por triplicado para los cilindros vulcanizados, se calculó el módulo secante al 20% y 5% de deformación, obteniendo los resultados que se presentan en la **TABLA V**.

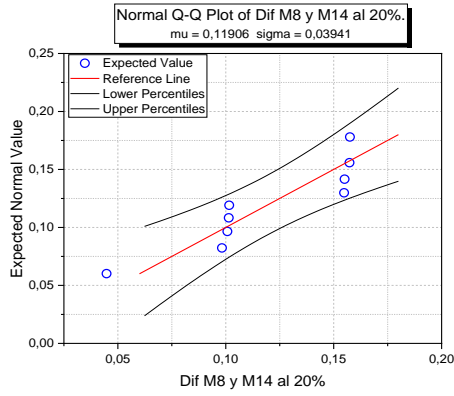
TABLA V
EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE EPDM RECICLADO SOBRE EL MÓDULO ELÁSTICO AL 20% Y AL 5% DE DEFORMACIÓN

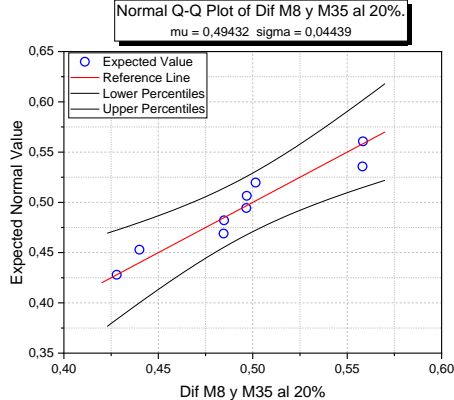
Mezcla	Módulo secante al 20%	Módulo secante al 5%
0 phr	3.29 ± 0.08	3.03 ± 0.08
M8 – 30 phr	3.50 ± 0.03	3.59 ± 0.10
M14 – 30 phr	3.38 ± 0.03	3.72 ± 0.07
M30 – 30 phr	3.00 ± 0.04	3.14 ± 0.04

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de compresión uniaxial se realizaron pruebas de normalidad y posteriormente pruebas pareadas con el fin de determinar si existían diferencias estadísticamente significativas para los módulos secantes de las mezclas M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr y 0phr.

En la **TABLA VI** se muestra el resultado de las pruebas de normalidad realizadas a los módulos secantes al 20% de deformación para las mezclas M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr y 0phr.

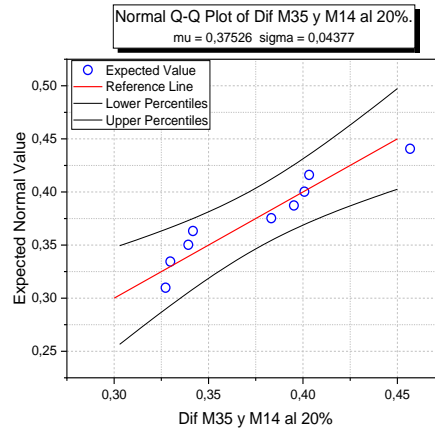
TABLA VI
RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 95% PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 20% DE LAS MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr y 0phr.

Mezcla	Shapiro Wilk	D'Angostino – Ksquared test	Q-Q Normal
M8 – 30 phr / M14 – 30 phr	p – valor: 0,04174	Omnibus: p-valor 0,69003 Skewness: p-valor 0,38946 Kurtosis: p-valor 0,97005	
Conclusión	Shapiro Wilk rechaza normalidad, sin embargo, la prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos		

M8 – 30 phr / M30 – 30 phr	p – valor: 0,29036	Omnibus: p-valor 0,98075 Skewness: p-valor 0,85569 Kurtosis: p-valor 0,9393	
-----------------------------------	--------------------	---	--

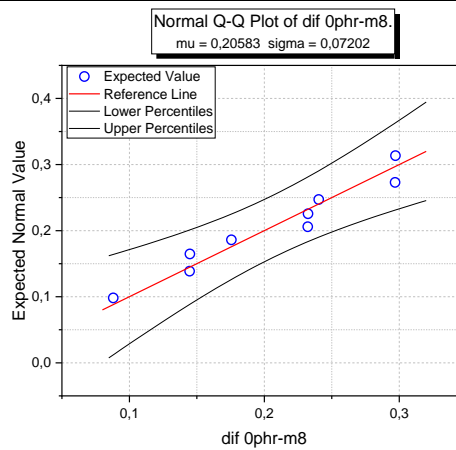
Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

M14 – 30 phr / M30 – 30 phr
 p – valor: 0,89822
 Omnibus: p-valor 0,71322
 Skewness: p-valor 0,41395
 Kurtosis: p-valor 0,92646



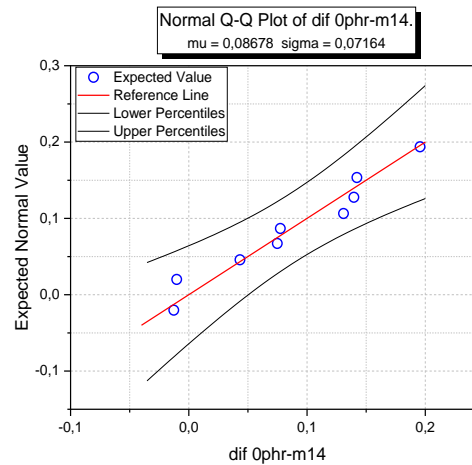
Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0 phr / M8 – 30 phr
 p – valor: 0,51753
 Omnibus: p-valor 0,76516
 Skewness: p-valor 0,7494
 Kurtosis: p-valor 0,51037



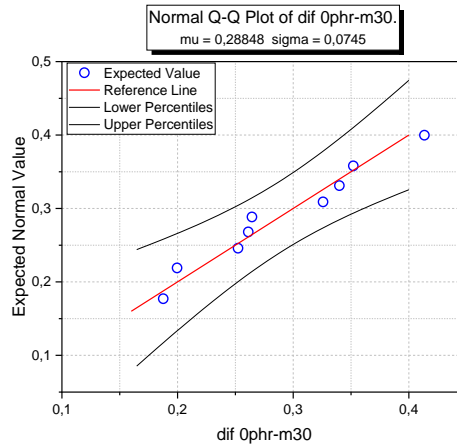
Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0 phr / M14 – 30 phr
 p – valor: 0,57809
 Omnibus: p-valor 0,77265
 Skewness: p-valor 0,85668
 Kurtosis: p-valor 0,48696



Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0 phr / M30 p – valor: Omnibus: p-
 – 30 phr 0,73933 valor 0,85267
 Skewness: p-
 valor 0,74364
 Kurtosis: p-
 valor 0,64535



Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

Del mismo modo que para los módulos secantes al 20% de deformación se realizó el análisis de normalidad para los módulos secantes al 5% de deformación (ver la **TABLA XIX**) y se determinó que para cada una de las combinaciones de las mezclas estudiadas esta propiedad mecánica tiene un comportamiento normal.

Adicionalmente se realizó una prueba de homocedasticidad para los módulos secantes al 5% y 20% de deformación de las mezclas 0phr, M8, M14, M30 – 30phr. La prueba de homogeneidad de varianzas de Levene's indicó que las muestras no tienen diferencias significativas entre sus varianzas.

En la

TABLA VII se presentan los resultados de los t-test pareados con un nivel de significancias del 95%, los cuales tienen la finalidad de indicar si existen diferencias estadísticamente significativas entre mezclas al variar el tamaño de partícula.

TABLA VII
 RESULTADOS PRUEBAS T-TEST PAREADO PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 20% ENTRE LAS
 MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr, 0phr

Mezcla	Valor t	df (número de pares)	p-valor	Conclusión
M8 – 30 phr / M14 – 30 phr	6.65	2	0.02184	De acuerdo con la distribución “t” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
M8 – 30 phr / M30 – 30 phr	14.36	2	0.00481	De acuerdo con la distribución “t” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
M14 – 30 phr / M30 – 30 phr	19.85	2	0.00252	De acuerdo con la distribución “t” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
0 phr / M30 – 30 phr	9.059	2	0.01187	De acuerdo con la distribución “t” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
0 phr / M14 – 30 phr	-1.7412	2	0.22378	De acuerdo con la distribución “t” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes
0 phr / M8 – 30 phr	-3.33266	2	0.07945	De acuerdo con la distribución “t” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes

De acuerdo con los resultados de las pruebas pareadas el módulo secante al 20% de deformación para las mezclas M14 – 30phr y M8 – 30phr no presentan diferencias estadísticamente significativas respecto a la rigidez de la mezcla sin residuos. Así mismo, se realizaron pruebas pareadas con el fin de determinar si existían diferencias estadísticamente significativas entre los módulos secantes al 5% de deformación para las mezclas, encontrando que no existían diferencias estadísticamente significativas para los módulos secantes entre las mezclas M8 – 30phr / M14 – 30phr, ni entre las mezclas 0phr / M30 – 30phr; los resultados se muestran en la **TABLA XX** de los anexos de este trabajo.

En la **Fig. 21 A)** se presenta el formato típico de la curva de compresión esfuerzo vs deformación unitaria porcentual obtenida para las mezclas de caucho natural con material particulado EPDM-R. En la **Fig. 21 B)** se presentan los resultados del módulo secante al 20% y al 5% de deformación para cada una de las mezclas estudiadas.

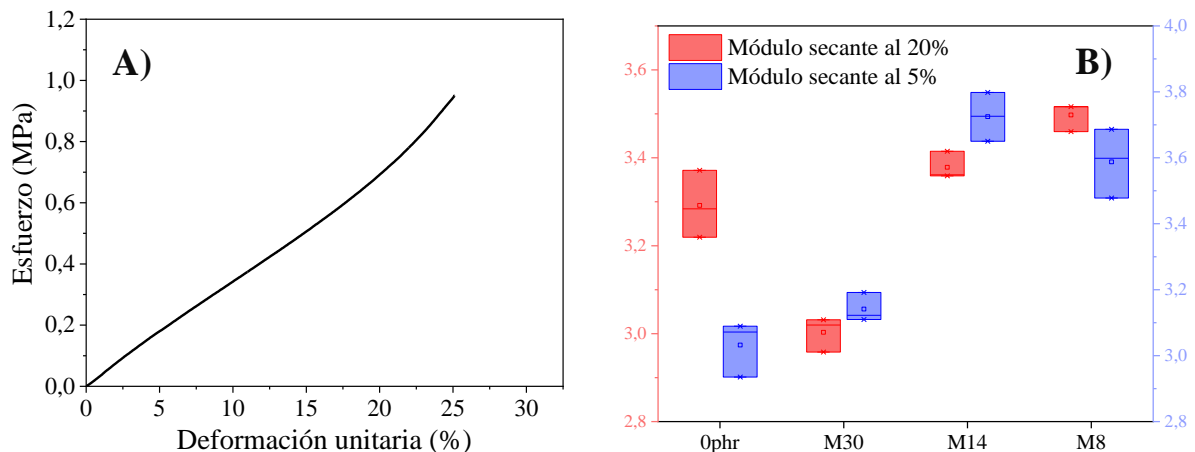


Fig. 21. Resultados para las mezclas con 30 phr de EPDM variando los tamaños en M8, 14 y 30. A) Curva esfuerzo vs deformación unitaria porcentual en compresión. B) Gráfico de cajas y bigotes para el módulo elástico secante al 20%.

A partir de los módulos secantes al 5% y 20% de deformación en compresión y con ayuda del análisis de varianza ANOVA apoyado en una prueba Tukey con un nivel de significancia del 95% se determinó que existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de la población con un p -valor de $1,5535 \times 10^{-9}$. Sin embargo, la prueba de Tukey indicó que no existen diferencias estadísticamente significativas entre la rigidez al 5% y 20% de deformación para las mezclas M30 – 30phr y M8 – 30phr lo cual podría indicar que el comportamiento de estas mezclas es hookeano entre el 5 y 20% de deformación en compresión. Adicionalmente, de acuerdo con la **Fig. 21 B)** y el resultado de las pruebas pareadas se puede concluir que hay un aumento de la rigidez con el aumento del tamaño de las partículas de EPDM-R para bajas deformaciones (5%) y que para altas deformaciones (20%) no se ve un efecto marcado de la incorporación de EPDM-R M8 y M14 con respecto a la mezcla matriz, por tanto, se elige la mezcla M8 – 30phr para continuar con el estudio dado que presenta el mejor comportamiento para ser usada en las baldosas piezoeléctricas.

El aumento de la rigidez para tamaños de partícula mayores puede atribuirse al aumento en la densidad de reticulación ya que, como se mencionó previamente, partículas más pequeñas

tendrán un mayor área superficial disponible por unidad de volumen para la adsorción de agentes vulcanizantes, activadores o acelerantes, por lo cual, podría haber una mayor proporción de estos ingredientes en la mezcla para tamaños de partícula mayor generando así un efecto en el aumento de la densidad de reticulación. Adicionalmente, el movimiento de las cadenas entrecruzadas es más restringido en presencia de partículas de mayor tamaño [26], [54].

2) *Efecto del contenido de partículas sobre el módulo secante al 5 y 20% de deformación*

A partir de los ensayos de compresión uniaxial realizados por triplicado, se calculó el módulo secante al 20% y 5% de deformación para las mezclas con M8-10 phr, y M8-50 phr obteniendo los resultados que se presentan en la **TABLA VIII**. También se presenta el promedio y desviación estándar para la mezcla M8 – 30 phr y 0 phr que se reportaron en la **TABLA V** con el fin de evidenciar una tendencia en cuanto al efecto de la variación en el contenido de EPDM-R para un tamaño de partícula de 2855 μm aproximadamente (M8).

TABLA VIII
EFECTO DEL CONTENIDO DE PARTÍCULAS DE EPDM TAMAÑO M8 SOBRE MÓDULO ELÁSTICO AL 20% y 5% DE DEFORMACIÓN

Mezcla	Módulo secante al 20% [MPa]	Módulo secante al 5% [MPa]
0 phr	3.29 ± 0.08	3.03 ± 0.08
M8 – 10 phr	3.33 ± 0.06	3.12 ± 0.07
M8 – 30 phr	3.50 ± 0.03	3.59 ± 0.10
M8 – 50 phr	3.37 ± 0.09	3.37 ± 0.15

Se realizaron pruebas de normalidad las cuales determinaron que se acepta el comportamiento normal de los módulos secantes al 5% y 20% de deformación para las mezclas objeto de estudio. Los resultados de las pruebas de normalidad se presentan en las **TABLA XXI** y **TABLA XXIII** de los anexos.

De acuerdo con los resultados de las pruebas pareadas el módulo secante al 5% de deformación para las mezclas 0phr/M8 – 10 phr no son estadísticamente diferentes; así mismo, para el módulo secante al 20% de deformación se determinó que no hay diferencias

estadísticamente significativas para las mezclas M8 – 10 phr / M8 – 50 phr, M8 – 30 phr / M8 – 50 phr, 0 phr / M8 – 10 phr, 0 phr / M8 – 30 phr, 0 phr / M8 – 50 phr. Los resultados de las pruebas pareadas se muestran en la **TABLA XXII** y **TABLA XXIV** respectivamente de los anexos de este documento.

En la **Fig. 22 A)** se presenta la curva típica esfuerzo vs deformación porcentual del comportamiento a compresión de las mezclas estudiadas. La **Fig. 22 B)** muestra un gráfico de cajas y bigotes comparativo entre los módulos elásticos secantes al 20% y 5% de deformación con la variación de los contenidos en phr de EPDM-R para un tamaño de partícula M8.

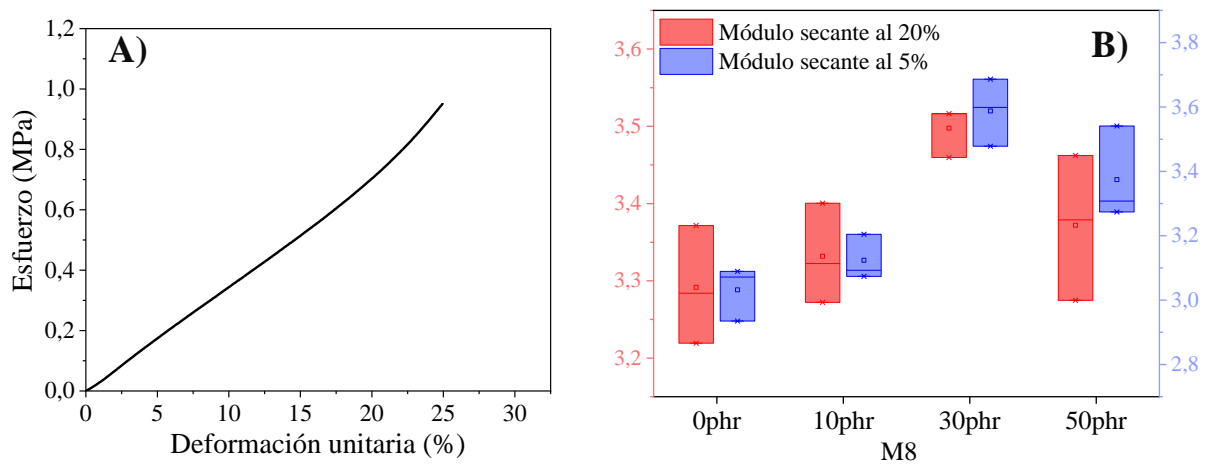


Fig. 22. Resultados para las mezclas de caucho con tamaño de partícula 2855 μm de EPDM-R variando los contenidos en phr. A) Curva esfuerzo vs deformación unitaria porcentual en compresión. B) Gráfico de cajas y bigotes para el módulo elástico secante al 20% y 5% de deformación.

A partir de los módulos secantes al 5% y 20% de deformación en compresión y con ayuda del análisis de varianza ANOVA apoyado en una prueba Tukey con un nivel de significancia del 95% se determinó que existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias de la población con un p – valor de $2,1670 \times 10^{-5}$, sin embargo, la prueba de Tukey muestra que no existen diferencias estadísticamente significativas entre la rigidez al 5% y 20% de deformación para las mezclas M8 – 10phr, M8 – 30phr, M8 – 50phr lo cual podría indicar que el comportamiento de estas mezclas es hookeano entre el 5 y 20% de deformación en compresión.

Con base en los resultados de las pruebas pareadas y lo que se observa en la **Fig. 22 B)** se podría concluir que para altas deformaciones en compresión (20%) las partículas de EPDM-R independientemente del contenido para un tamaño M8 no generan un cambio significativo de la rigidez con relación a la mezcla matriz. Sin embargo, se puede notar un aumento en la rigidez entre 10 phr y 30 phr de EPDM-R y cabe destacar que, a pesar de las desviaciones en la medición del módulo secante, visualmente se observa una disminución de la rigidez al 20% con 50phr de EPDM-R M8. El efecto del contenido de EPDM-R en las mezclas es más marcado para pequeñas deformaciones en compresión (5%) en las cuales se observa un aumento de la rigidez al agregar 30phr de EPDM-R con relación a la mezcla matriz, siendo este el contenido de saturación de la rigidez al 5% de deformación en compresión, ya que la propiedad disminuye al agregar 50phr de partículas de EPDM reciclado.

Finalmente, con relación a la variación de contenido de EPDM-R se podría concluir que hasta 30phr – M8 las partículas actúan como material reforzante mientras que a partir de 50phr se evidencia una disminución de la rigidez.

D. Resultados dureza Shore A:

1) Mezcla 0 phr de EPDM-R

En la

TABLA IX se presenta el análisis de normalidad de los datos con el fin de posteriormente identificar si existen diferencias estadísticamente significativas de la dureza Shore A entre probetas vulcanizadas para la mezcla de 0phr. Se realizó un análisis descriptivo basado en histogramas y gráficas de cajas y bigotes apoyado de las pruebas de Shapiro Wilk y D' Angostino- Ksquared.

TABLA IX
RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA CON 0 phr EPDM-R

Mezcla 0 phr - 1

Histograma

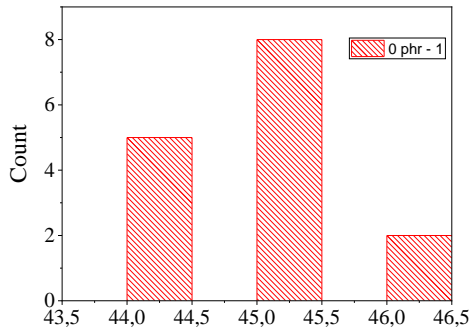
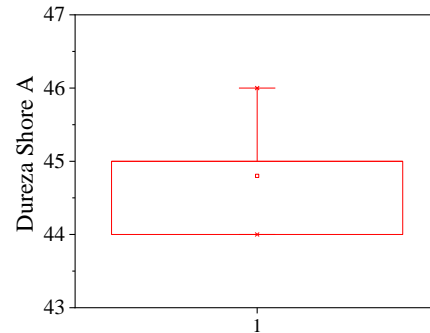


Gráfico de cajas y bigotes



Shapiro Wilk

p – valor: 0,00379

D’Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,85219

Skewness: p-valor -0.64199

Kurtosis: p-valor 0.74738

Conclusión

Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que la distribución para la mezcla 0 phr -1 tiene un leve sesgo negativo. La prueba de Shapiro – Wilk sugiere que se rechace una distribución normal con un p-valor de 0.00379, sin embargo, la prueba de D’Angostino -Ksquared sugiere que no se rechace una distribución. Considerando que se tiene una cantidad de datos reducida que posiblemente ayuden a sesgar las pruebas y con el resultado de la prueba de D’Angostino-Ksquared se acepta la normalidad de los datos.

Mezcla 0 phr – 2

Histograma

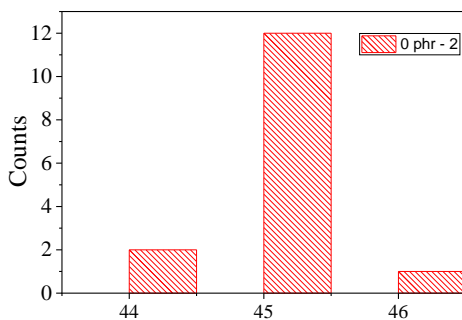
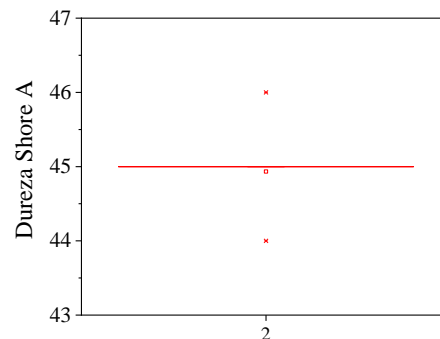


Gráfico de cajas y bigotes



Shapiro Wilk

p – valor: 5,01354 E-5

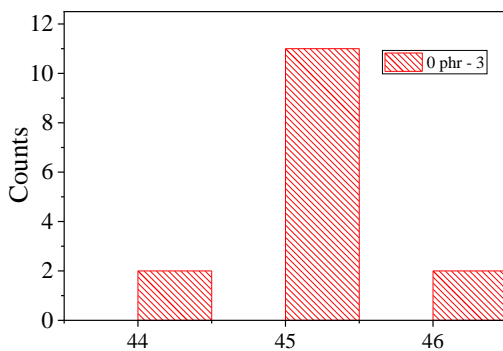
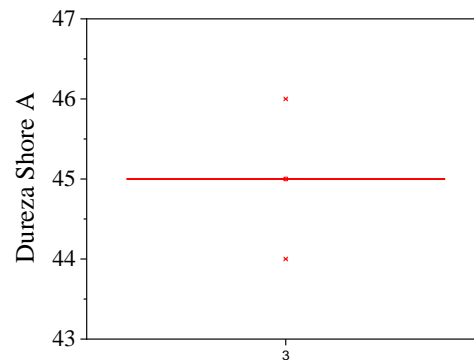
D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,8189

Skewness: p-valor 0.52479

Kurtosis: p-valor 0.03197

Conclusión A partir del histograma se observa que existe gran concentración de los valores de dureza alrededor de 45 Shore A y se observa simetría en su distribución, lo cual se ve reflejado también en el gráfico de cajas y bigotes, por tanto, a partir del análisis descriptivo se sugiere aceptar una distribución normal. La prueba de Shapiro – Wilk sugiere que se rechace una distribución normal con un p-valor de 5,01354 E-5, sin embargo, la prueba de D'Angostino -Ksquared sugiere que no se rechace una distribución normal. De acuerdo con el análisis previo, se acepta la distribución normal de la dureza para la mezcla 0phr – 2.

Mezcla 0 phr – 3**Histograma****Gráfico de cajas y bigotes****Shapiro Wilk**

p – valor: 3,66164 E-4

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,37606

Skewness: p-valor 1

Kurtosis: p-valor 0,16194

Conclusión A partir del histograma se observa que existe gran concentración de los valores de dureza alrededor de 45 Shore A y se observa simetría en su distribución, lo cual se ve reflejado también en el gráfico de cajas y bigotes, por tanto, a partir del análisis descriptivo se sugiere aceptar una distribución normal. La prueba de Shapiro – Wilk sugiere que se rechace una distribución normal con un p-valor de 3,66164 E-4, sin embargo, la prueba de D'Angostino -Ksquared sugiere que no se rechace una distribución normal. De acuerdo con el análisis previo, se acepta la distribución normal de la dureza para la mezcla 0phr – 3.

Según los histogramas presentados en la

TABLA IX es adecuado presentar los datos de dureza Shore A para la mezcla de 0 phr como el promedio y la desviación estándar ya que estos datos tienen una distribución normal simétrica, de este modo, la **TABLA X** muestra el resultado promedio de dureza Shore A para las tres replicas analizadas.

TABLA X
RESULTADOS DUREZA PROMEDIO PARA LA MEZCLA CON 0 phr EPDM-R

Muestra	Dureza Shore A
Probeta 1	45 ± 1
Probeta 2	45 ± 1
Probeta 3	45 ± 1

Debido a que se aceptó el comportamiento normal en las medidas de dureza, se realizó una prueba de homocedasticidad con el fin de corroborar la homogeneidad entre las varianzas para lo cual según la prueba de Levene's no hay diferencias significativas entre las varianzas de la dureza para la mezcla de 0phr. En la **TABLA XI** se presentan los resultados del análisis de varianza apoyado en la prueba de Tukey.

TABLA XI
RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 0phr

p-valor	
ANOVA	0,61608
Conclusión	
ANOVA	Debido a que el valor p es mayor que el nivel de significancia se concluye que las medias de la población no son estadísticamente diferentes
Comparación probeta 1/ probeta 2	
	SEM = 0,20574 q Valor = 0.91652
Comparación probeta 3/ probeta 2	
Test de Tukey	SEM = 0,20574 q Valor = 1,37477
Comparación probeta 1/ probeta 3	
	SEM = 0,20574 q Valor = 0,94384

Conclusión

Debido a que el valor q es mayor que el cuadrado medio del error (SEM) en las tres comparaciones, entonces las medias no son estadísticamente diferentes.

De acuerdo con el análisis de varianza y la prueba de Tukey se puede concluir que no existen diferencias en la vulcanización a nivel superficial para las 3 probetas conformadas, por tanto, es adecuado afirmar que la dureza Shore A superficial para la mezcla 0 phr es de 45 ± 1 Shore A.

2) Efecto del tamaño de partícula de EPDM-R sobre la dureza de mezclas con 30phr de residuos

a) Mezcla M8 – 30phr

En la **TABLA XXV** (ver anexos) se presenta el análisis de normalidad a partir del cual se concluye que dureza para la mezcla M8 – 30phr no tiene una distribución normal simétrica, por tanto, no sería adecuado presentar para cada una de las réplicas la media y la desviación estándar, por lo tanto, en la **TABLA XII** se presenta la media y la mediana para la dureza Shore A de la mezcla 30 phr – M8.

TABLA XII
RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30 phr - M8

Muestra	Media	Mediana
Probeta 1	48	48
Probeta 2	48	47
Probeta 3	47	47

Con base en la distribución de durezas para las tres réplicas de la mezcla 30 phr -M8 se observa que se tiene un sesgo hacia la izquierda (ver **TABLA XXV**), teniendo una concentración de datos entre 46 y 48 Shore A aproximadamente, sin embargo, se presentan datos alrededor de 50 y 52 Shore A los cuales podrían deberse a la presencia de partículas de EPDM-R vulcanizado con una dureza de aproximadamente 80 Shore A envueltas en matriz de caucho de natural, lo cual crea una disminución en la dureza reportada para el EPDM-R vulcanizado, pero que es mayor que la mezcla de caucho natural sin partículas [17].

Previamente, se realizó la prueba de Levene's de homogeneidad de varianzas la cual reportó que no existen diferencias significativas entre las varianzas de la dureza Shore A para la mezcla de 30phr – M8. Debido a que los resultados tienen un comportamiento normal y sus varianzas son homogéneas, en la **TABLA XXVI** (ver anexos) se presentan los resultados del análisis de varianza apoyado en la prueba de Tukey, de los cuales se concluye que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados de dureza Shore A para las 3 réplicas de la mezcla 30 phr – M8, por tanto, la media y la mediana es de 48 y 47 Shore A respectivamente.

b) Mezcla M14 – 30phr

En la **TABLA XXVII** (ver anexos) se presenta el análisis de normalidad de la mezcla M14 – 30phr del cual se acepta el comportamiento normal con distribución asimétrica, por tanto, en la **TABLA XIII** se presenta la media y la mediana para la dureza Shore A de la mezcla 30 phr – M14.

TABLA XIII
RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30 phr - M8

Muestra	Media	Mediana
Probeta 1	48	47
Probeta 2	49	48
Probeta 3	47	47

A partir de la información presentada se observa que las mediciones de dureza para la mezcla M14 – 30phr cuenta con un conjunto de datos con una dureza superior a los 50 Shore A, los cuales están alejados de la mediana y esto puede deberse a la distribución de las partículas de EPDM-R vulcanizado en la matriz de caucho natural, como se mencionó para la mezcla M8 – 30phr.

La prueba de homogeneidad de varianzas (Levene's) determinó que las varianzas para las durezas de la mezcla M14 – 30phr no son significativamente diferentes. En la **TABLA XXVIII** (ver anexos) se presentan los resultados del análisis de varianza apoyado en la prueba de Tukey, con un nivel de significancia del 95%. Ambas pruebas arrojan que no existen diferencias significativas entre los resultados de dureza Shore A para las 3 réplicas, por lo cual, el valor de la

media y la mediana es de 48 Shore A para la mezcla M14 – 30phr y podría inferirse que la distribución de las partículas a nivel superficial para las probetas vulcanizadas fue homogénea.

c) Mezcla M30 – 30phr

En la **TABLA XXIX** (ver anexos) se presenta el análisis de normalidad de la mezcla 30phr-M30. De acuerdo con los histogramas y la gráfica de cajas y bigotes se deduce infiere que se tiene una distribución normal asimétrica de las durezas. la **TABLA XIV** se presenta la media y la mediana para la dureza Shore A de la mezcla M30 – 30phr.

TABLA XIV
RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30 phr – M30

Muestra	Media	Mediana
Probeta 1	46	46
Probeta 2	46	45
Probeta 3	45	45

Adicionalmente, en la **TABLA XXIX** se observa que la dureza en la probeta 1 y 2 para la mezcla 30phr - M30 tienen un sesgo hacia la izquierda lo cual podría indicar que superficialmente estas dos probetas tenían una menor cantidad de partículas de EPMD-R vulcanizado en comparación con la probeta 3.

A partir de la prueba de homogeneidad de varianzas (Brown-Forsythe) se determinó que las varianzas para las durezas de la mezcla M30 – 30phr no son significativamente diferentes. En la **TABLA XXX** (ver anexos) se presentan los resultados del análisis de varianza apoyado en la prueba de Tukey. Ambas pruebas determinan que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados de dureza Shore A para las 3 réplicas de la mezcla M30 – 30phr, por tanto, la media y la mediana es de 46 y 45 Shore A, respectivamente.

Ya que no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre las mezclas ni entre las réplicas de las probetas vulcanizadas, en la **Fig. 23** se muestra un gráfico de cajas y bigotes con los resultados de dureza Shore A al variar el tamaño de las partículas con 30phr de residuos.

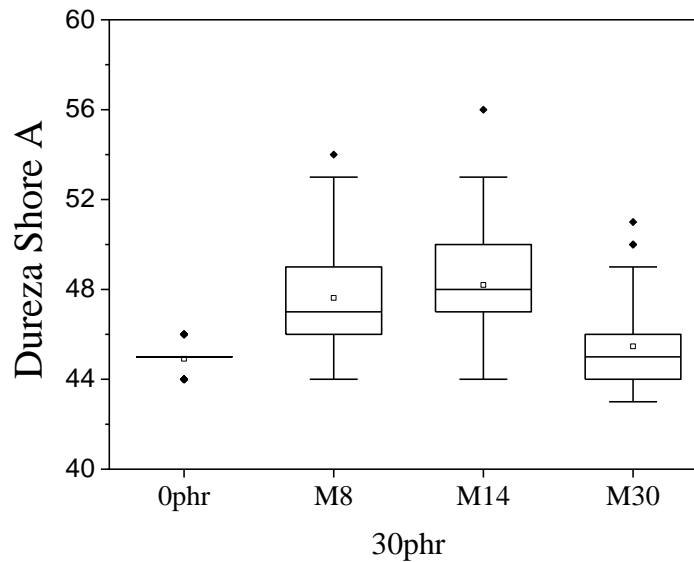


Fig. 23. Gráfico de cajas y bigotes para la dureza Shore A de las mezclas M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr.

Como se mencionó en el análisis del comportamiento normal de las durezas Shore A, las desviaciones que se presentan en los datos, siendo más frecuentes las durezas mayores que la mediana, se asocian a la presencia de partículas de EPDM-R que pueden encontrarse más cercanas entre sí y aumentar de manera engañosa el valor de dureza de la probeta. En un principio se podría inferir que se tiene un aumento de la dureza con el aumento del tamaño de partícula, sin embargo, en búsqueda de tener una conclusión fundamentada, se decide realizar un ANOVA de un factor y tres niveles apoyado de una prueba Tukey entre las durezas tomadas para las mezclas 30phr – M8, 30phr – M14, 30phr – M30.

Según los resultados del ANOVA con un p – valor de $8,3865 \times 10^{-8}$ existen diferencias estadísticamente significativas entre las durezas de cada una de las mezclas, sin embargo, la prueba de Tukey sugiere que no existen diferencias significativas entre la dureza Shore A para la mezcla M14 – 30phr/M8 – 30phr y 0phr/M30 – 30phr. De este modo, se puede concluir que el tamaño de partícula aumenta la dureza de las mezclas solo al pasar de partículas tamaño M30 a M14, lo cual hace que se obtenga la misma dureza agregando partículas de EPDM-R tamaño M8 o M14 para un contenido de 30phr.

Se debe considerar que la medición de la dureza en las mezclas es una medida superficial y que abarca un pequeño volumen total del material, por lo cual, la distribución de las partículas de EPDM-R juega un papel fundamental en los resultados, de este modo existe más probabilidad de tomar las medidas de dureza en zonas donde hayan partículas de mayor tamaño con relación a las partículas pequeñas, lo cual se ve reflejado en un valor de dureza más elevado con relación a las mezclas con partículas de EPDM-R M30.

3) Efecto del contenido de partículas de EPDM-R sobre la dureza para las mezclas con residuos con un tamaño de partícula aproximado de 2855 μm (M8)

a) Mezcla 10 phr – M8:

En la **TABLA XXXI** (ver anexos) se presenta el análisis de normalidad a partir del cual se concluye que la dureza para la mezcla 10phr – M8 tiene un comportamiento normal, adicionalmente la prueba de Levene's. En la **TABLA XV** se presenta la media y la mediana para la dureza Shore A de la mezcla 10phr – M8.

TABLA XV
RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 10 phr - M8

Muestra	Media	Mediana
Probeta 1	45	45
Probeta 2	46	45
Probeta 3	47	46

Ya que se aceptó el comportamiento normal y la homocedasticidad de la dureza para la mezcla 10phr – M8 se realizó un ANOVA apoyado de una prueba Tukey con un nivel de confiabilidad del 95%. En la **TABLA XXXII** (ver anexos) se presentan los resultados del análisis de varianza apoyado en la prueba de Tukey, los cuales indican que no hay diferencias significativas entre los resultados de dureza Shore A para las 3 réplicas de la mezcla M8 – 10phr. De este modo la media y la mediana tienen un valor de 46 y 45 Shore A respectivamente.

b) Mezcla 30 phr – M8:

Los resultados de las pruebas de normalidad, homocedasticidad, análisis de varianza y test de Tukey pueden verse en el apartado “*más atrás*” de la sección anterior.

c) Mezcla 50 phr – M8:

En la **TABLA XXXIII** (ver anexos) se presenta el análisis de normalidad en el cual se acepta el comportamiento normal de la dureza para la mezcla 50phr-M8, con ayuda de los histogramas y de los gráficos de cajas y bigotes pudo notarse que se da una desviación pronunciada hacia valores de durezas por encima de 50 Shore A con respecto a las mezclas con menor contenido en phr de EPDM-R, lo cual podría estar relacionado a un aumento en la probabilidad de tener partículas en la superficie de las probetas. La **TABLA XVI** presenta la media y la mediana para la dureza Shore A de la mezcla 50phr – M8.

TABLA XVI
RESULTADO DE LA MEDIA Y LA MEDIANA PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 50 phr - M8

Muestra	Media	Mediana
Probeta 1	49	49
Probeta 2	49	49
Probeta 3	48	47

Adicionalmente a la prueba de normalidad, se realizó una prueba de homocedasticidad el cual arrojó que las medias no son estadísticamente diferentes. En la

TABLA XXXIV (ver anexos) se presentan los resultados del análisis de varianza apoyado en la prueba de Tukey, de los cuales se concluye que no existen diferencias significativas entre los resultados de dureza Shore A para las 3 réplicas de la mezcla 50phr – M8, por tanto, el valor de la media y la mediana es de 49 y 48 Shore A respectivamente.

Ya que no se presentaron diferencias significativas entre las réplicas para cada una de las mezclas se podría inferir que existe una baja influencia de las variables relacionadas con el procesamiento de estas e incluso da una idea de que se logró obtener una buena homogenización y distribución de partículas de EPDM-R en la matriz. La **Fig. 23** se muestra un gráfico de cajas y

bigotes en el cual se observa la tendencia del aumento en la dureza con el aumento del contenido de EPDM-R para un tamaño de partícula M8.

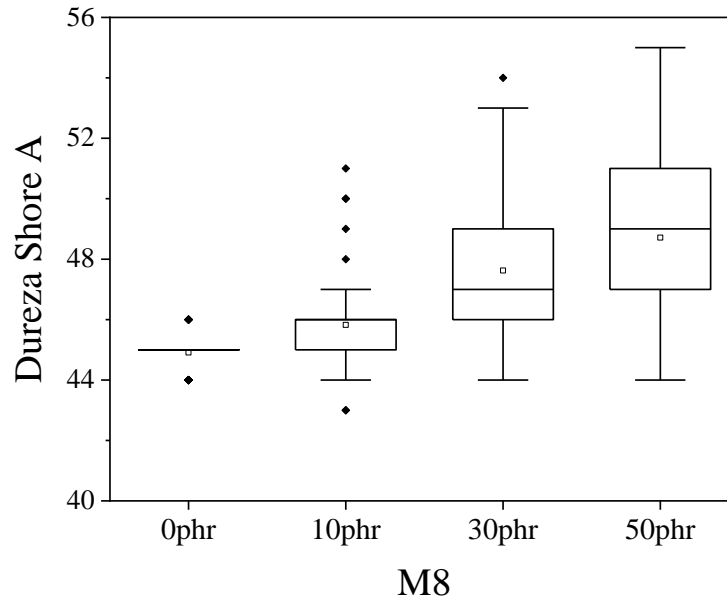


Fig. 24. Gráfico de cajas y bigotes para evaluar el efecto del contenido de partículas de EPDM-R tamaño M8 sobre la dureza Shore A de las mezclas.

El análisis de varianza (ANOVA) con un p-valor de $9,17499 \times 10^{-8}$ arrojó que existen diferencias estadísticamente significativas entre las durezas de las mezclas, sin embargo, la prueba de Tukey sugiere que no hay diferencias estadísticamente significativas entre las durezas de las mezclas M8 – 50phr / M8 – 30phr y para las mezclas 0phr/ M8 – 10phr. De este modo, se puede concluir que el contenido de EPDM-R M8 tiene un efecto de aumento en la dureza de las mezclas al variar el contenido de 10phr a 30phr. De acuerdo con resultados obtenidos, se determinó que es posible agregar 50phr de EPDM-R con un tamaño de partícula de $2855 \mu\text{m}$ y se obtendrá una dureza superior a la mezcla matriz.

E. Resultados pruebas de desgaste

A partir de los ensayos de desgaste realizados bajo la norma ASTM D5963 método A, se reporta la pérdida de volumen en mm^3 para cada una de las mezclas estudiadas, así como imágenes

en estereoscopio de las superficies de falla, imágenes SEM y resultados del mapeo elemental EDS en zonas representativas para algunas de las muestras y para las partículas de EPDM-R.

1) Comportamiento al desgaste para la mezcla con 0phr de EPDM-R.

La pérdida de volumen para la mezcla con 0phr de EPDM-R se hizo por triplicado y se obtuvieron pérdidas de 265.4 mm^3 , 255.6 mm^3 , 271.0 mm^3 para las probetas 1, 2 y 3 respectivamente, obteniendo una pérdida de volumen relativo para la mezcla matriz de $264.0 \pm 7.8 \text{ mm}^3$.

La **Fig. 25** muestra las imágenes en estereoscopio de las superficies después del ensayo de desgaste para cada una de las réplicas de la mezcla de 0phr de EPDM-R.

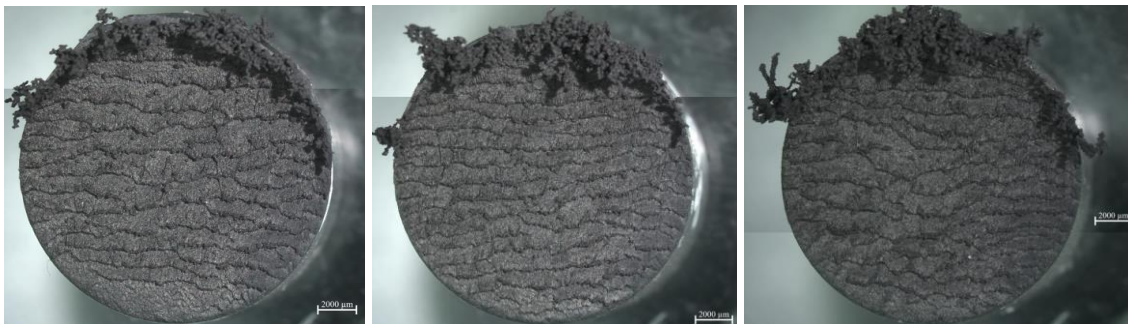


Fig. 25 Superficies de desgaste para las probetas 1, 2 y 3 de la mezcla sin residuos de EPDM-R.

A partir de las superficies de desgaste puede observarse que para la probeta 2 la distancia entre las ondas generadas por el ensayo tiene un distanciamiento menor entre ellas que para las probetas 1 y 3, de acuerdo con los resultados de pérdida de volumen se puede inferir que un distanciamiento menor entre ondas indica una pérdida de volumen menor lo cual corresponde a una mayor resistencia a la abrasión.

La **Fig. 26** muestra las imágenes SEM a 30X y 80X de aumento de la superficie de desgaste para la mezcla 0phr.

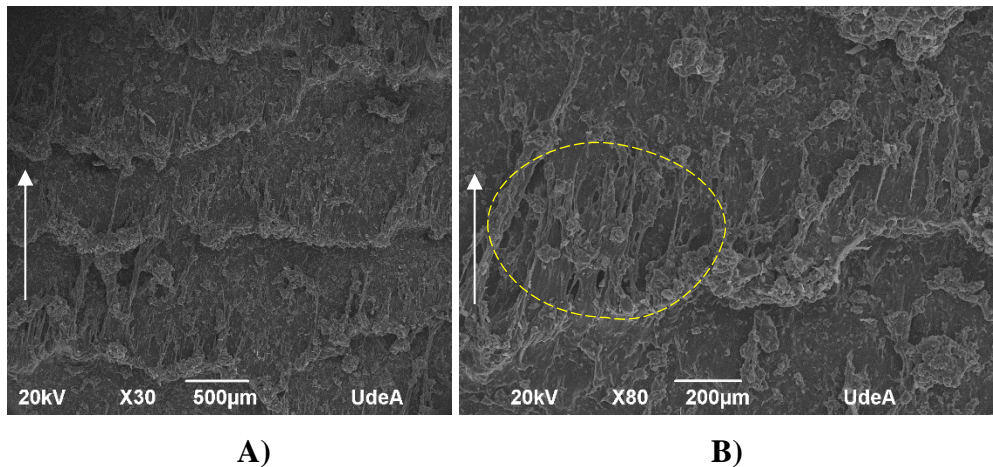


Fig. 26 Imágenes SEM a 30X y 80X de aumento para la mezcla matriz.

La **Fig. 26** ilustra el patrón de desgaste en la cual se indica la dirección de abrasión con una flecha blanca. Se puede observar el desprendimiento de material ocasionado por la superficie abrasiva, el cual tiende a formar rollos que evidencian una deformación plástica severa. Como se ve en la **Fig. 26 B)** la zona marcada con amarillo muestra la preferencia del material a deformarse antes de fallar, de tal manera que cuando los esfuerzos de contacto aplicados sobre la superficie superan la resistencia mecánica de la mezcla se genera pérdida de material.

Varios autores han propuesto explicaciones a los mecanismos de desgaste y se ha establecido que la formación de patrones de desgaste con el paso de una superficie abrasiva (papel de lija) sobre el caucho se da a partir de un movimiento discontinuo en el que la formación del patrón es el resultado de movimientos de adherencia y deslizamiento consecutivamente. El papel abrasivo se adhiere al caucho durante el deslizamiento y posteriormente se da una ruptura entre las superficies de caucho y el abrasivo formando rollos tal como se aprecian en la **Fig. 26** [55].

Adicionalmente, se realizó un análisis EDS para la mezcla matriz y se hallaron elementos como carbono (C), oxígeno (O) y zinc (Zn); se esperaba encontrar azufre, sin embargo, la sensibilidad del equipo no lo permitió. La **Fig. 27** muestra el espectro de la composición elemental para la mezcla matriz.

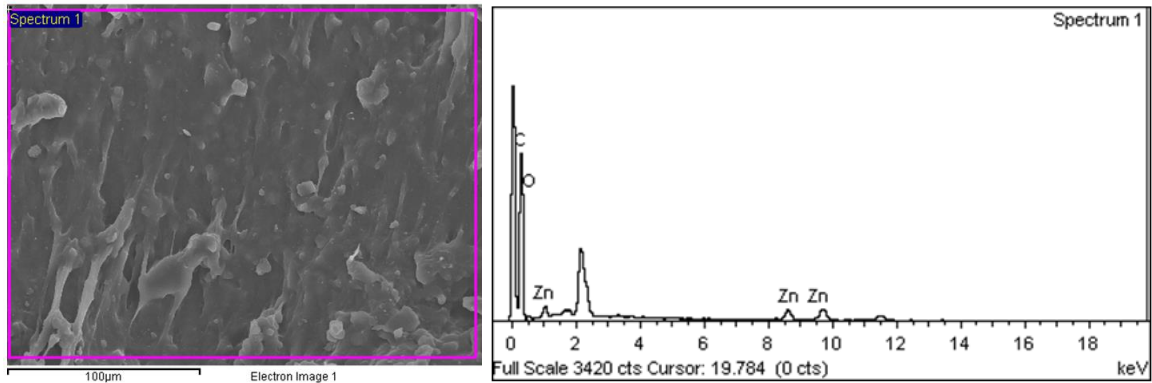


Fig. 27. Espectro EDS para la mezcla sin residuos.

2) Efecto del tamaño de partícula sobre el comportamiento frente al desgaste abrasivo de las mezclas con 30phr de EPDM-R.

En la **TABLA XVII** se presentan los resultados de pérdida de volumen en mm^3 para las mezclas con M8 – 30phr, M14 – 30phr y M30 – 30phr de EPDM-R las cuales corresponden a un tamaño de partícula de 2855 μm , 1700 μm y 890 μm respectivamente.

TABLA XVII
RESULTADO DE LA PERDIDA DE VOLUMEN (mm^3) EN DESGASTE PARA LAS MEZCLAS: M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr

Mezcla	Pérdida de volumen (mm^3)	Promedio \pm desviación estándar
M8 – 30phr	336.6	313.4 \pm 25.4
	286.3	
	317.2	
M14 – 30phr	351.3	350.2 \pm 2.5
	352.0	
	347.3	
M30 – 30phr	372.8	367.1 \pm 9.2
	356.5	
	372.1	

En la **Fig. 28** se puede observar que con respecto a la mezcla sin contenido de EPDM-R la pérdida de volumen aumenta, es decir, la resistencia al desgaste disminuye, sin embargo, entre las mezclas a las cuales se les agregó EPDM-R triturado se observa que para partículas más grandes la pérdida de volumen disminuye.

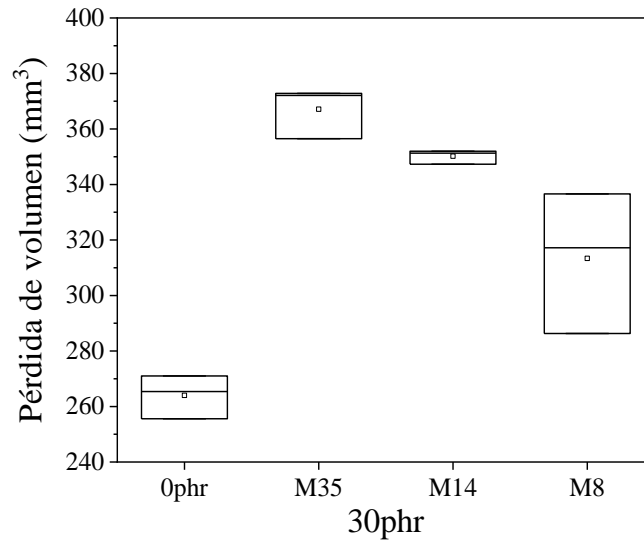


Fig. 28. Gráfico de cajas y bigotes para evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre la pérdida de volumen de las mezclas con 30phr de EPDM-R triturado.

A partir de una prueba pareada con una confiabilidad del 95% se determinó que no existen diferencias significativas para la pérdida de volumen con un valor de t de 2.69243 para M30 – 30phr/M14 – 30phr ni entre M14 – 30phr/M8 – 30phr con un valor de t de 2.4389, sin embargo, el hecho de que la prueba pareada no arroje diferencias significativas entre M8 – 30phr y M14 – 30phr puede estar asociado a la desviación que presenta la pérdida de volumen para la mezcla con M8 – 30phr. De este modo podría inferirse que el aumento en el tamaño de partícula de EPDM-R aumenta la resistencia al desgaste para las mezclas evaluadas.

Debido al posible efecto que puede tener el tamaño y la forma de las partículas en la resistencia al desgaste de las mezclas con 30phr de EPDM-R, en la **Fig. 29** se muestran las imágenes SEM a 30X de aumento donde se logra observar la morfología de las partículas del tamaño M30, M8 y M14. En la **Fig. 29** se puede observar que la disminución del tamaño de partícula crea morfologías con ángulos más agudos, disminución de la rugosidad de la superficie en cuanto al área superficial total de las partículas y geometrías más alargadas en comparación con partículas más grandes. Las flechas amarillas y rojas muestran las superficies donde se observa una menor y mayor rugosidad superficial respectivamente.

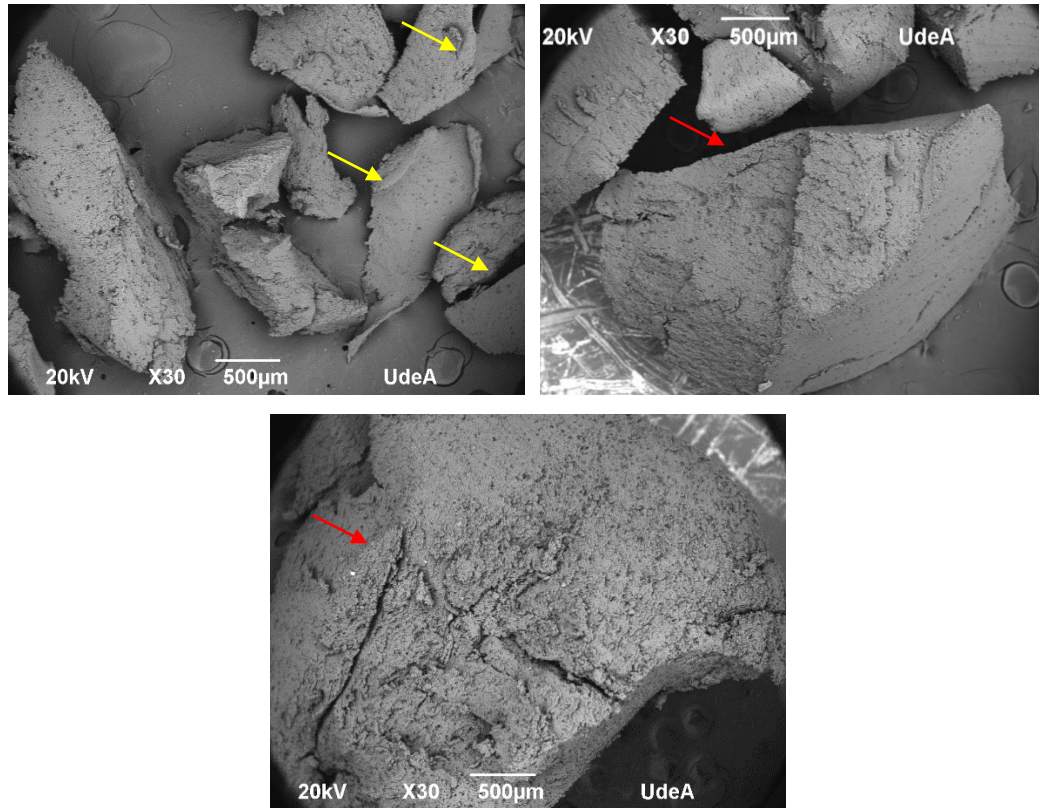


Fig. 29. Imágenes SEM de electrones secundarios a 30X de aumento para las partículas de EPDM-R triturado A) M8, B) M14, C) M30.

Además de las imágenes SEM que se obtuvieron para las partículas de EPDM-R, se les realizó un análisis de composición elemental EDS con el fin de posteriormente identificar diferencias en la composición elemental de la matriz sin y con partículas de EPDM-R. La **Fig. 30** muestra el espectro de composición elemental para las partículas, en el cual se encontraron elementos como Mg, Si y Ca, C y Zn.

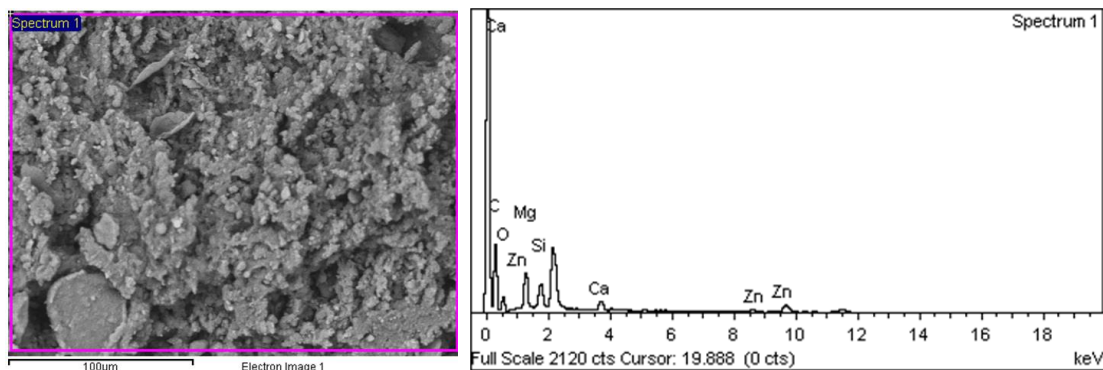


Fig. 30. Espectro EDS para las partículas de EPDM-R.

El EDS obtenido a partir de las partículas mostró la presencia de elementos que no se encontraron en la matriz de 0phr como el calcio (Ca), silicio (Si), magnesio (Mg). Cabe recordar que las partículas de EPDM-R son provenientes de perfiles de ventanas del sistema Metro de Medellín, los cuales deben tener ciertas características como flexibilidad, resistencia al ozono y a agente químico por su aplicación.

La presencia de Si en el EPDM-R puede estar asociado al uso de sílice en su formulación, ya que, la sílice brinda a los cauchos flexibilidad [56]. La sílice cuenta con una gran cantidad de grupos silanol los cuales son altamente polares y por tanto tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno con materiales polares como los agentes acelerantes a base de aminas y generar adsorción de estos en la superficie de la sílice, dando como efecto un retraso en la reacción de vulcanización [53]. Se ha reportado el efecto de la sílice en las propiedades reométricas de los compuestos, mencionando un aumento en el torque máximo asociado a la creación de enlaces de hidrógeno entre el relleno y el caucho y a la disminución en el movimiento de las cadenas ocasionada por la sílice generando así un aumento en la rigidez de las mezclas [57].

El Ca puede provenir de diversas fuentes, una de ellas es el carbonato de calcio, usado en mezclas de caucho para generar un efecto activador y acelerante del entrecruzamiento, lo cual se ve reflejado en la disminución de los tiempos de vulcanización [52]. El calcio puede provenir también del estearato de calcio, ampliamente usado en mezclas de caucho ya que actúa como lubricante de la mezcla siendo un ayudante en el proceso de extrusión, además de actuar como activador en el proceso de vulcanización. El óxido de magnesio (MgO) es utilizado en la industria del caucho como ayudante de proceso mejorando su trabajabilidad; también es conocido como agente activador de la reacción de vulcanización. Más adelante se relacionará el comportamiento en desgaste obtenido con la posible influencia que puede tener cada uno de estos elementos en las mezclas [58], [59].

La **Fig. 31** muestra la imagen en estereoscopio de la superficie de desgaste para las probetas vulcanizadas correspondientes a las mezclas M30 – 30phr, M14 – 30phr, M8 – 30phr.



Fig. 31. Superficies de desgaste para las mezclas A) M8 – 30phr, B) M14 – 30phr, C) M30 – 30phr de EPDM-R triturado.

En la **Fig. 31** se observa que con la disminución del tamaño de partícula la formación del patrón de desgaste es más difícil de identificar, adicionalmente, las imágenes muestran a nivel macroscópico que el patrón de desgaste se interrumpe por la presencia de partículas de EPDM-R.

La **Fig. 32** muestra las imágenes SEM a 30X de aumento para los patrones de desgaste de las mezclas M30 – 30phr, M14 – 30phr, M8 – 30phr. Se observó que para partículas más pequeñas los poros en la matriz tienden a aumentar (círculos amarillos), adicionalmente, se confirma lo observado en las imágenes con estereoscopio sobre la interrupción del patrón de desgaste en presencia de partículas (ver **Fig. 32 B**).

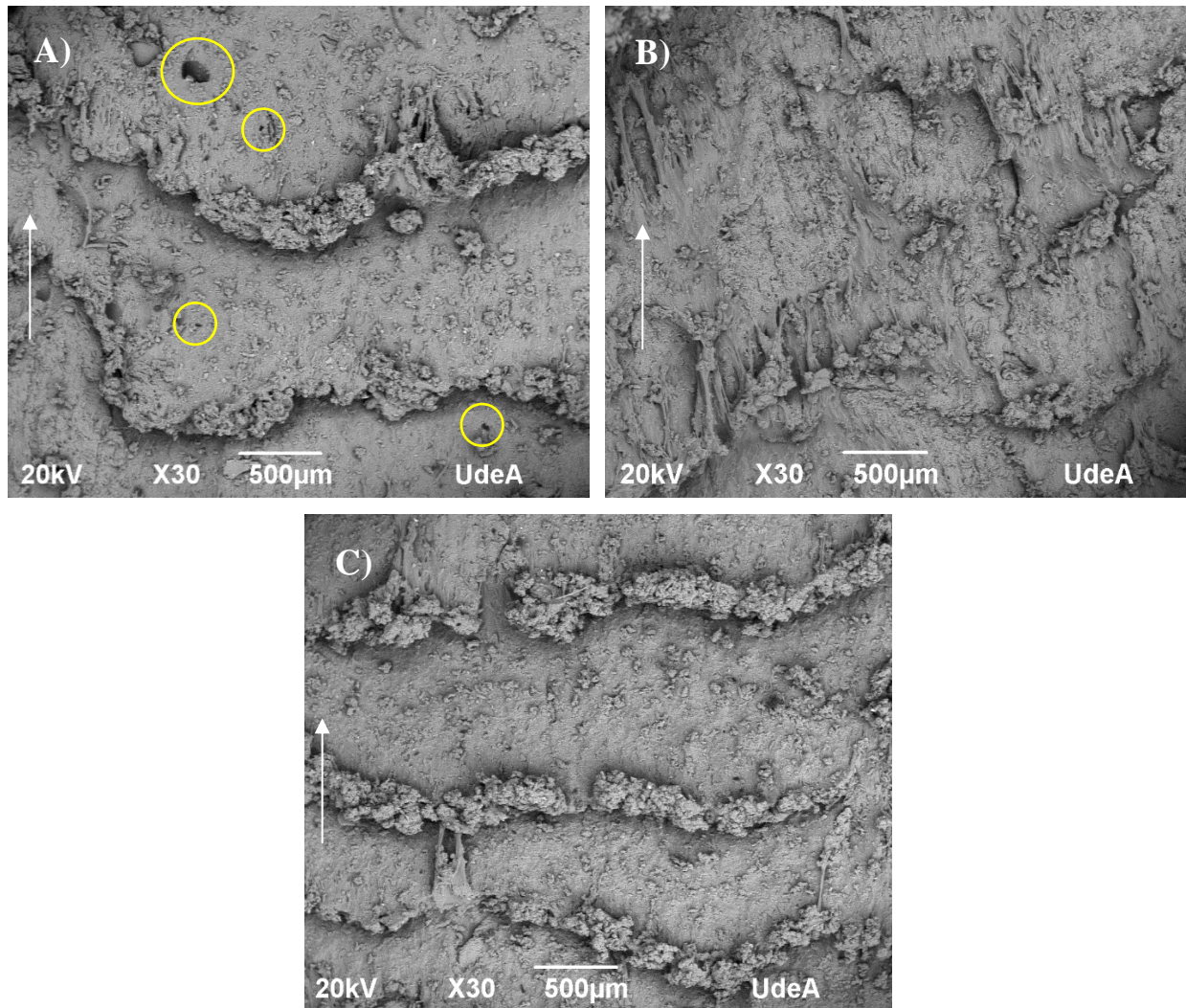


Fig. 32. Imágenes SEM a 30X de aumento de los patrones de desgaste para las mezclas **A)** M30 – 30phr, **B)** M14 – 30phr, **C)** M8 – 30phr de EPDM-R triturado.

La **Fig. 33** muestra las imágenes SEM a 30X de aumento para cada una de las mezclas en las zonas de la superficie de desgaste en presencia de partículas donde se logra observar la interfaz partícula de EPDM-R/NR.

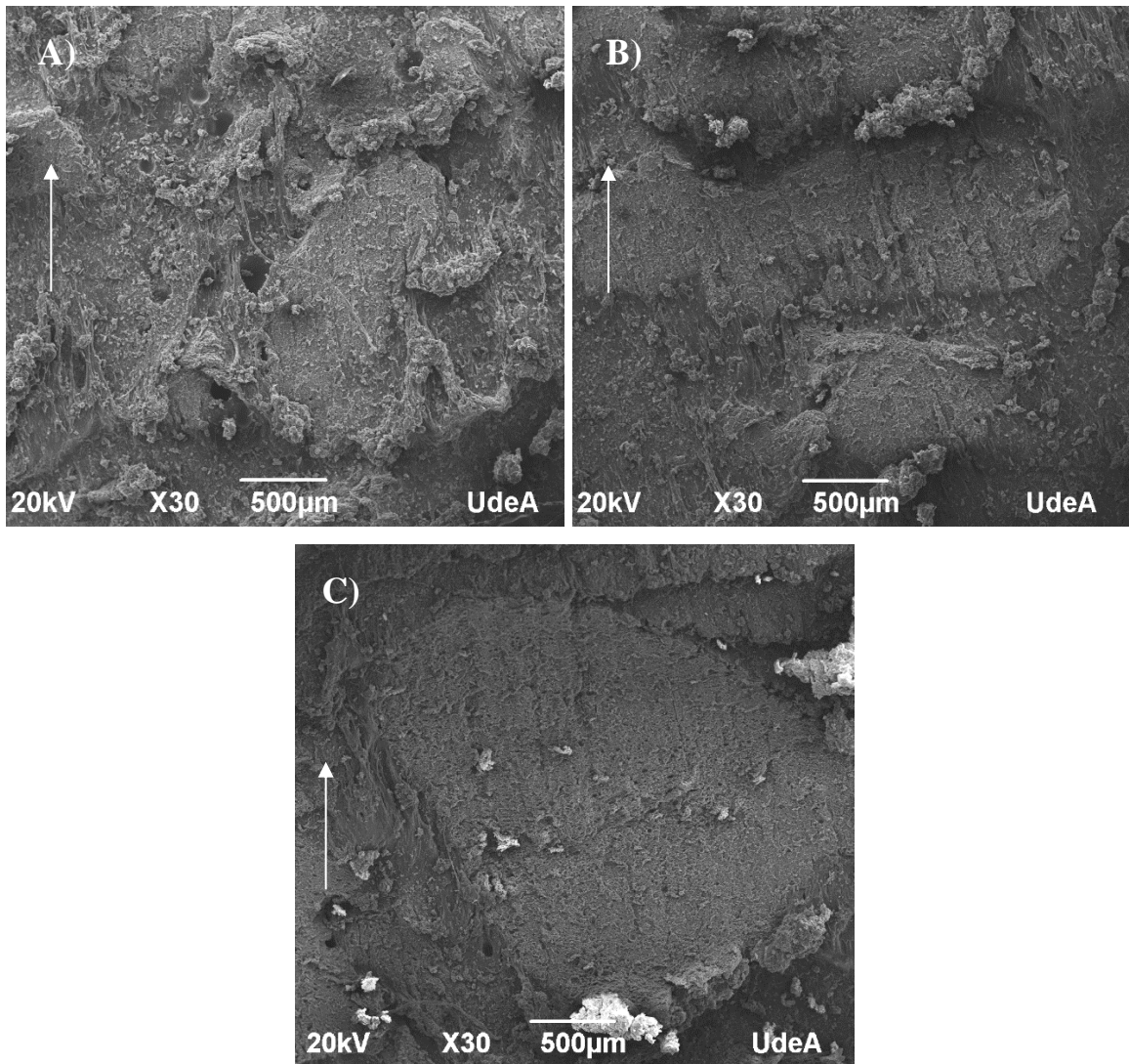


Fig. 33. Imágenes SEM a 30X de aumento para las partículas y su interacción con la matriz **A)** M30 – 30phr, **B)** M14 – 30phr, **C)** M8 – 30phr de EPDM-R triturado.

Las imágenes SEM de la **Fig. 33** permiten ver la interfaz entre las partículas de EPDM-R y NR a 30X de aumentos de las cuales se pueden distinguir las partículas de la matriz por la diferencia en la rugosidad de ambas. La matriz de NR muestra un mecanismo de desgaste de formación por rollos, sin embargo, la superficie de las partículas muestran surcos en la dirección del desgaste, este fenómeno puede darse debido a que las partículas abrasivas de la lija tienen la dureza suficiente para causar una fractura catastrófica la cual se observa en forma de surcos, por tanto, se puede

concluir que las mezclas rellenas con partículas de EPDM-R presentan dos mecanismos de desgaste [36], [37].

La pérdida de volumen en pruebas de desgaste esta influenciada directamente por las características del material de relleno y las características superficiales, de este modo, la disminución en la resistencia al desgaste en mezclas con partículas más pequeñas podría estar asociada a la morfología de la partícula y de su superficie [56]. La **Fig. 33** muestra que la interacción partícula/matriz se ve afectada por la presencia de poros alrededor de las partículas más pequeñas, adicionalmente se observa que la adherencia entre las partículas y la matriz mejora con el aumento del tamaño del EPDM-R; en cuanto a la morfología de las partículas se sabe que la relación de aspecto es un factor influyente en la adherencia de las partículas incorporadas a las mezclas, ya que una relación de aspecto más alejada de uno disminuye la adhesión interfacial caucho – partícula, lo cual concuerda con las morfologías que se ilustran en la **Fig. 29**. La disminución de la rugosidad superficial en las partículas de EPDM-R con la disminución del tamaño de estas podría ser otro de los motivos de la disminución de la resistencia al desgaste para la mezcla de M30 – 30phr, ya que se afecta directamente el anclaje mecánico y la interacción física que surge de las fuerzas de Van der Waals entre la superficie de las partículas y la matriz [60], [61].

La **Fig. 34** muestra el análisis EDS de la matriz para la mezcla M30 – 30phr, para la cual se encontraron elementos como Mg, Si y Ca en la matriz de la mezcla, los cuales son característicos de las partículas de EPDM-R como ya se describió previamente.

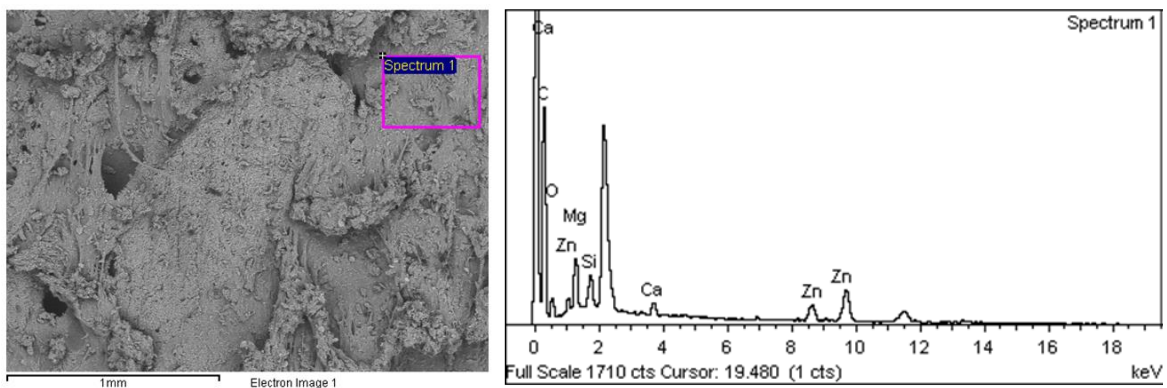


Fig. 34. Espectro EDS para la matriz cercana a una partícula de la mezcla M30 – 30phr.

Elementos como Mg, Si y Ca presentes en la matriz de la mezcla son un indicio de la migración de aditivos presentes en las partículas de EPDM-R hacia la matriz y que como se mencionó podrían tener un efecto activador y/o acelerante de la reacción de vulcanización.

3) Efecto del contenido de partículas de EPDM-R sobre el comportamiento al desgaste para mezclas con tamaño de partícula de 2855 μm (M8).

En la **TABLA XVIII** se presentan los resultados de pérdida de volumen en mm^3 para las mezclas M8 – 10phr y M8 – 50phr. Los resultados para la mezcla 0phr y M8 – 30phr se presentan en la **TABLA XVII**.

TABLA XVIII
RESULTADO DE LA PERDIDA DE VOLUMEN (mm^3) EN DESGASTE PARA LAS MEZCLAS: M8 – 30phr, M8 – 30phr, M8 – 50phr

Mezcla	Perdida de volumen (mm^3)	Promedio \pm desviación estándar
M8 – 10phr	299.3	324.1 \pm 24.9
	349.1	
	323.9	
M8 – 50phr	373.2	373.0 \pm 15.3
	357.6	
	388.1	

En la **Fig. 35** se puede observar que con respecto a la mezcla sin partículas de EPDM – R la pérdida de volumen aumentó, sin embargo, para la mezcla con 10 y 30phr se observa que la pérdida de volumen fue similar y que hubo un aumento de la pérdida de volumen para la mezcla M8 – 50phr. Con el fin de determinar una tendencia clara, se realizó una prueba pareada con un 95% de confiabilidad en la cual se determinó que no hay diferencias estadísticas significativas entre la resistencia al desgaste de las mezclas M8 -10phr/M8 – 30phr con un valor t de 0.37054. La prueba pareada demostró diferencias significativas entre las mezclas M8 -30phr/M8 – 50phr con un valor t de -5.18235, lo cual indica que hay un aumento significativo para la pérdida de volumen al agregar 50phr de EPDM-R con un tamaño M8, es decir, que se da una saturación para la pérdida de volumen para concentraciones superiores a 30phr en las condiciones analizadas.

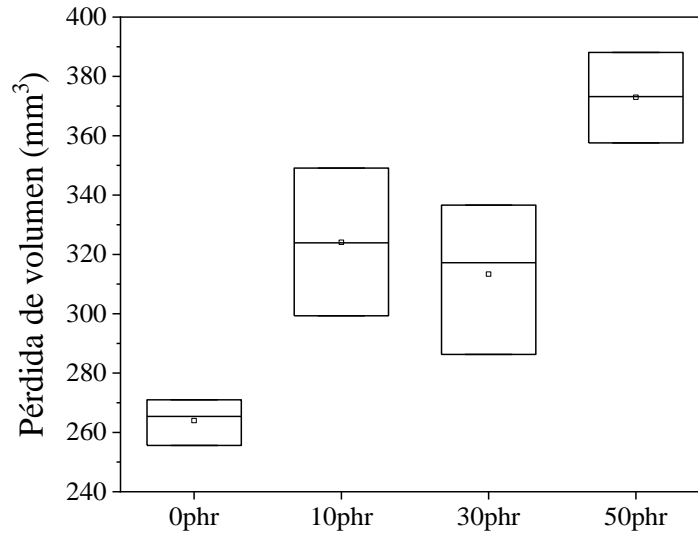


Fig. 35. Gráfica de cajas y bigotes de la pérdida de volumen en las pruebas de desgaste para las mezclas, 0 phr, M8 – 10phr, M8 – 30phr y M8 – 50phr de EPDM-R triturado.

La **Fig. 36** muestra la imagen en estereoscopio de la superficie de desgaste para las probetas vulcanizadas correspondientes a las mezclas M8 – 10phr, M8 – 30phr, M8 – 50phr.

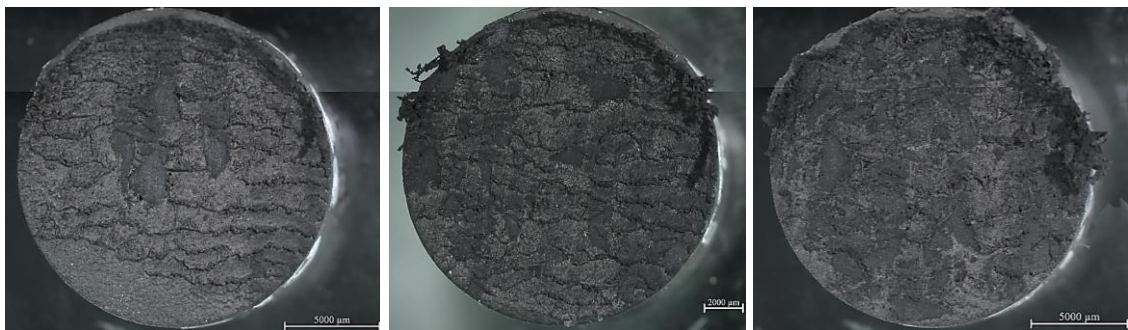


Fig. 36. Superficies de desgaste para las mezclas A) M8 – 10phr, B) M8 – 30phr, C) M8 – 50phr de EPDM-R triturado.

Las imágenes de estereoscopio para las mezclas M8 – 10phr, M8 – 30phr, M8 – 50phr mostraron que a medida que aumenta el contenido de EPDM-R el patrón de desgaste es más difícil de identificar, adicionalmente en la exploración de las superficies se pudo observar un aumento en la cantidad de cavidades asociadas a porosidad a medida que aumentó el contenido de EPDM-R generado posiblemente por la aglomeración de las partículas.

La **Fig. 37** muestra las imágenes SEM a 30X de aumento donde se observó la interacción entre las partículas y la matriz en la superficie de desgaste para las mezclas M8 – 10phr, M8 – 30phr, M8 – 50phr.

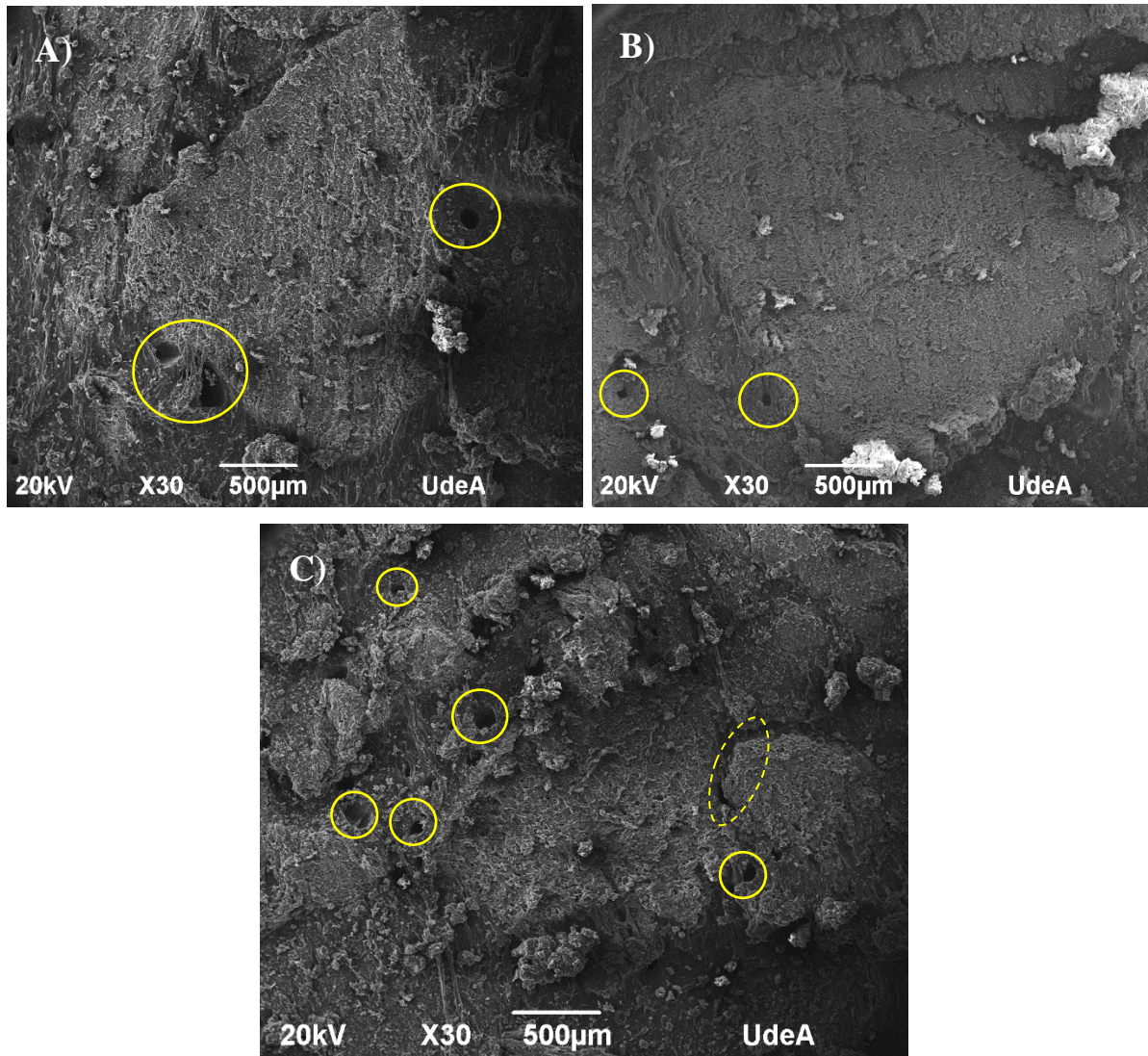


Fig. 37. Imágenes SEM a 30X de aumento para las partículas y su interacción con la matriz A) M8 – 10phr, B) M8 – 30phr, C) M8 – 50phr de EPDM-R triturado.

El aumento de la pérdida de volumen con el aumento en el contenido de EPDM-R podría estar relacionado con el aumento de las cavidades asociadas a porosidad que se observaron en las imágenes SEM (ver **Fig. 37**), adicionalmente, se observó nuevamente la combinación en los

mecanismos de desgaste (rollos y surcos) para las superficies de falla de las mezclas analizadas en este apartado.

La **Fig. 38** muestra la zona en la cual se hizo el análisis y el espectro EDS correspondiente para las mezclas M8 – 50phr.

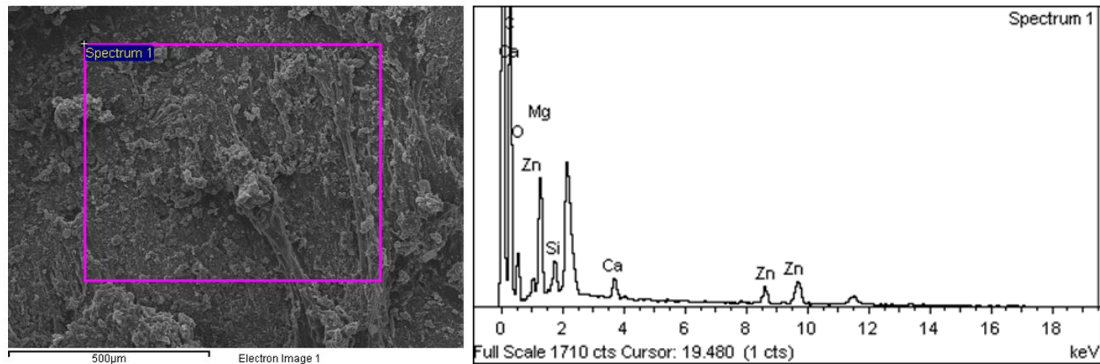


Fig. 38. Resultados EDS para la matriz cercana a partículas de EPDM-R de la mezcla M8 – 50phr.

A partir de los resultados del EDS se evidencia nuevamente que hay migración de elementos provenientes de las partículas de EPDM-R hacia la matriz, los cuales tendrán influencia en el comportamiento de las mezclas ya que como se mencionó, elementos como Ca y Mg son empleados como agentes activadores. Sin embargo, las imágenes SEM muestran que la tendencia mostrada en cuanto la resistencia al desgaste podría estar más asociada a la influencia de las cavidades y/o porosidades presentes en mayor proporción para mayores contenidos de EPDM-R, lo cual es un indicador de la saturación de la propiedad para 50phr de EPDM-R.

F. Correlación para las propiedades estudiadas:

La **Fig. 39** presentan 3 gráficos de correlación de variables en los cuales se presenta la información que se ha obtenido a lo largo de este trabajo con el fin de determinar si existe correlación entre las propiedades mecánicas estudiadas.

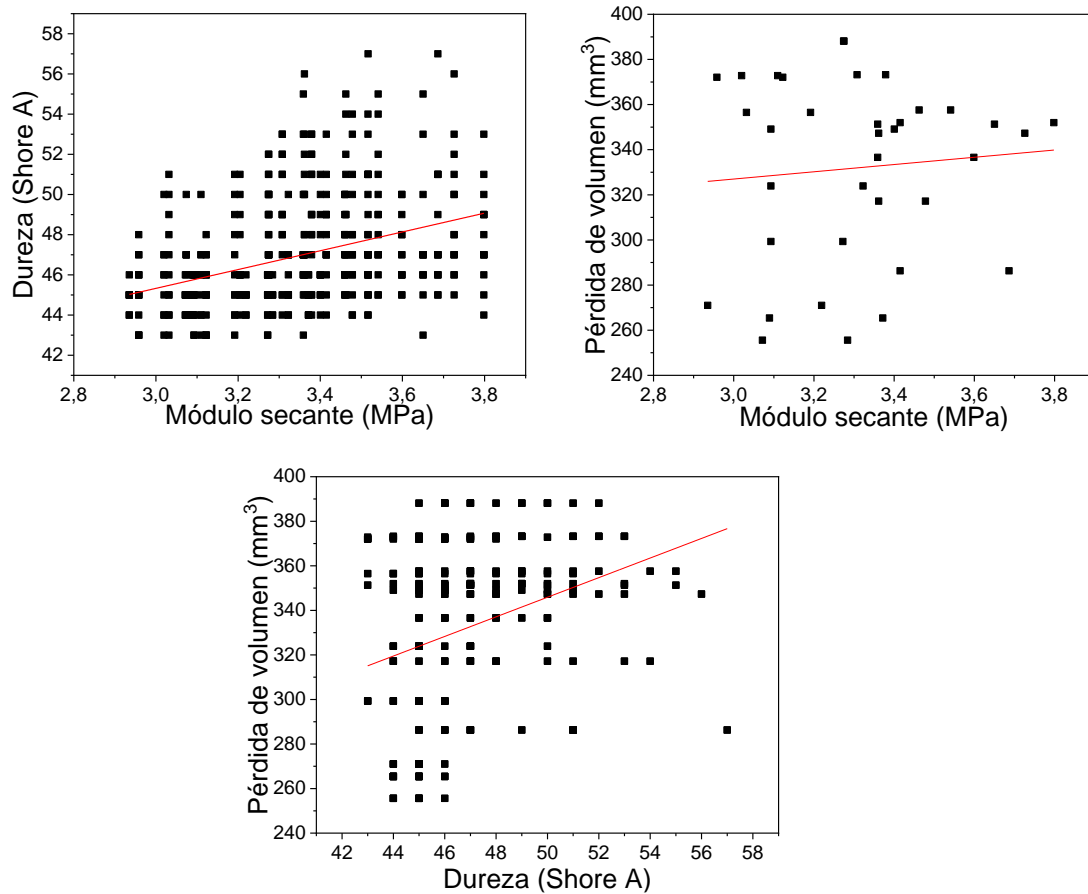


Fig. 39. Gráfico de correlaciones para todo el conjunto de datos obtenido.

A partir de los gráficos de correlaciones se puede observar que existe gran dispersión en los datos y por tanto no es posible tener una correlación entre propiedades mecánicas para todo el conjunto de datos obtenidos. A continuación, se presentan gráficos de dispersión por grupos con el fin de determinar si existe alguna correlación entre variables. Las **Fig. 40**, **Fig. 41** y **Fig. 42** presentan gráficos en los cuales se pretende determinar la presencia de una correlación lineal entre variables, para cada conjunto de datos realizaron gráficos para la variación del contenido de EPDM-R y para la variación de tamaños de material particulado.

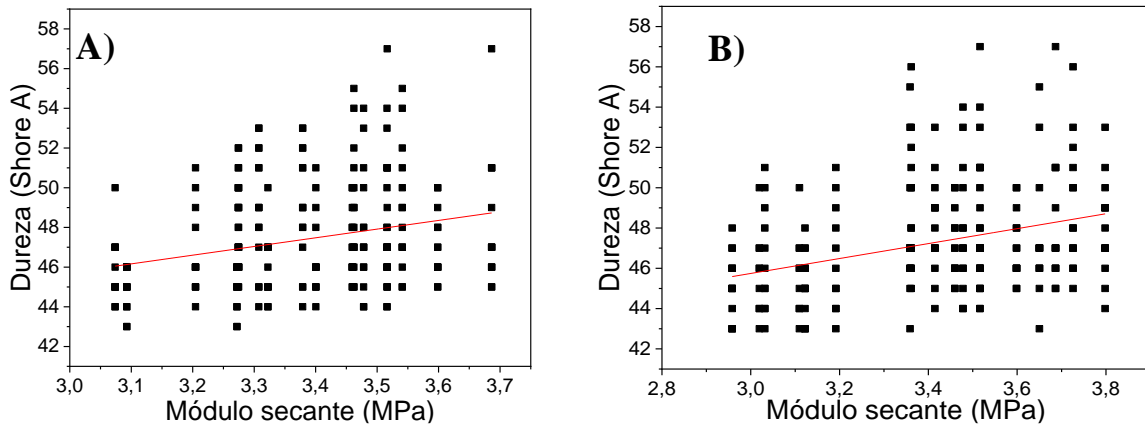


Fig. 40. Gráfico de correlaciones para A) variación del contenido de EPDM-R en las mezclas, B) variación del tamaño de EPDM-R en las mezclas.

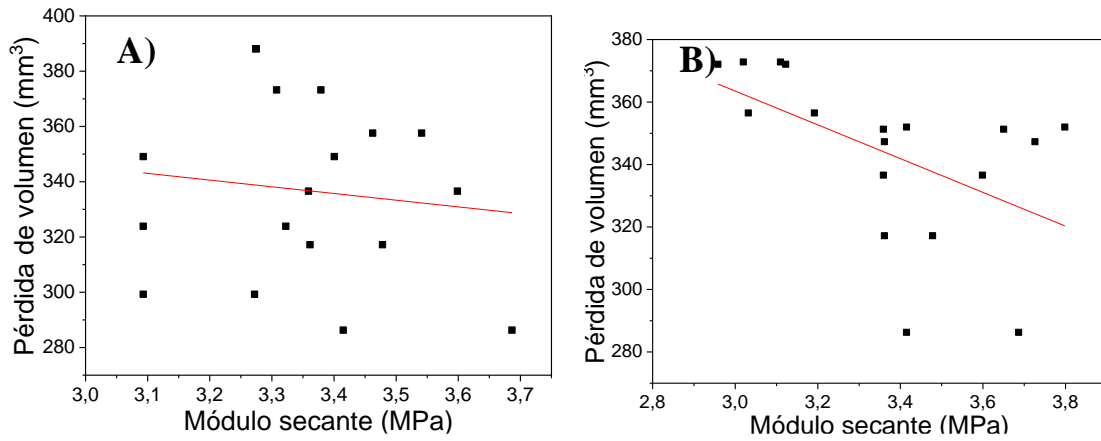


Fig. 41. Gráfico de correlaciones para A) variación del contenido de EPDM-R en las mezclas, B) variación del tamaño de EPDM-R en las mezclas.

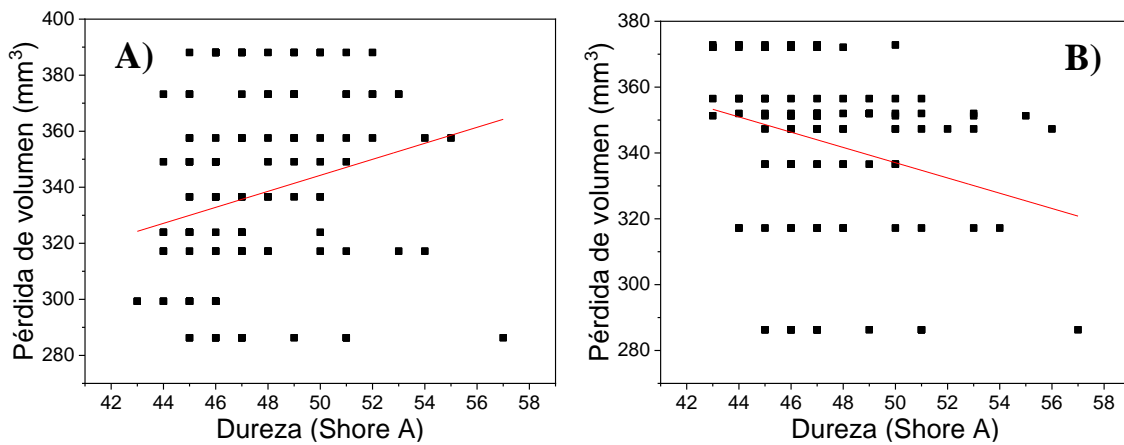


Fig. 42. Gráfico de correlaciones para A) variación del contenido de EPDM-R en las mezclas, B) variación del tamaño de EPDM-R en las mezclas.

Los gráficos de correlación por grupos mostraron una nube de datos los cuales están muy alejados de una tendencia lineal, por tanto, no es posible tener una de las propiedades como criterio de elección de una mezcla idónea para ser implementada como superficie de baldosas piezoeléctricas, sin embargo, se considera que al ser la dureza una medida puntual, superficial de las mezclas y que además presenta grandes desviaciones debido a la heterogeneidad del material podría no tenerse en cuenta para futuras investigaciones similares.

X. CONCLUSIONES

Se aplicó un procedimiento estadístico riguroso que no ha sido reportado en la literatura para mezclas con cauchos reciclados que permitió identificar de manera confiable que:

- A partir de las reometrías de vulcanización para las mezclas estudiadas, se concluye que el aumento en el tamaño de las partículas agregadas a las mezclas con 30 phr de EPDM-R crea un efecto de aumento en la rigidez de las mezclas y según lo reportado en la literatura aumentaron la densidad de reticulación de los compuestos vulcanizados.
- En cuanto a la variación del contenido de EPDM-R para partículas de EPDM-R de tamaño M8, se concluye que un mayor contenido de material particulado aumenta la rigidez en estado no vulcanizado de las mezclas y disminuye la rigidez en estado vulcanizado de estas.

A partir del análisis estadístico realizado para los módulos secantes en compresión se concluye que no existen diferencias estadísticamente significativas en la rigidez bajo compresión uniaxial a bajas deformaciones (5%) al variar el tamaño de partícula de EPDM-R para las mezclas M8 – 30phr/a M14, – 30phr y para altas deformaciones (20%) no se tiene un efecto marcado del módulo secante con la adición de partículas entre 890 μm y 2855 μm .

La mezcla con el mayor tamaño de partícula evaluado con un contenido de material reciclado del 30phr (M8 – 30phr) es la que presenta el mejor comportamiento a compresión. El efecto del contenido de partículas se ve más marcado a bajas deformaciones y se da una saturación del módulo elástico a 30phr.

- La dureza de las mezclas aumentó con el tamaño de las partículas de EPDM-R de M30 a M14, pero no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre M8 y M14, un comportamiento a tener en cuenta para la elección de residuos a emplear en la fabricación de baldosas piezoeléctricas e incluso en pisos en general, debido a que los procesos de trituración consumen energía y es deseable emplear el tamaño más grande de partícula que garantice el adecuado funcionamiento del piso.

La dureza aumentó hasta contenidos de 30 phr de EPDM-R, pero no se presentaron diferencias estadísticamente significativas para esta propiedad entre 30phr y 50phr.

Los resultados obtenidos mediante de EDS de las probetas con residuos de EPDM – R sometidas a desgaste mostraron que en la matriz de caucho natural hay presencia de Ca, Mg y Si que no se encuentran en la matriz sin residuos de EPDM – R (ver **Fig. 27**). La presencia de Ca, Mg y Si en la matriz de las probetas con residuos de EPDM – R indica que una porción de aditivos presentes en los perfiles de ventanas como carbonato y/o estearato de calcio, óxido de magnesio y sílice migraron desde las partículas de EPDM – R hacia la matriz fueron desprendidos desde dichas partículas hacia la matriz como efecto del desgaste abrasivo. Se descarta que la presencia de Ca, Mg y Si en la matriz se deba a que haya transferencia de sustancias o componentes que estaban en el papel de lija utilizado en las pruebas, pues como se explicó en las probetas de la mezcla sin residuos de EPDM – R no se encontraron indicios de presencia de Ca, Mg y Si, y el papel de lija usado en las pruebas abrasivas para elastómeros cuenta con partículas de óxido de aluminio que no cuenta con los tres elementos químicos ya mencionados.

La resistencia al desgaste medida en términos de la pérdida de volumen mostró una disminución con el aumento del tamaño de partícula de EPDM-R incorporado a las mezclas y se mantuvo sin diferencias significativas para la variación del contenido entre 10 y 30phr para partículas M8 (2855 μ m). Se evidenció adsorción y/o migración de Ca, Mg y Si desde las partículas de EPDM-R hacia la matriz, lo cual es significativo por el efecto que tiene el azufre en la vulcanización de los compuestos de caucho.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que la mezcla que presentó el mejor comportamiento es la mezcla M8 – 30phr, sin embargo, podría ser interesante evaluar en el futuro el uso de M8 – 50phr ya que se incorporaría la mayor cantidad de material reciclado (EPDM-R) y la disminución en la resistencia al desgaste podría ser contrarrestada con una película de otro material con una resistencia al desgaste superior y que sea adecuada para la implementación en baldosas piezoeléctricas.

No se encontró una relación entre la resistencia al desgaste, el módulo elástico y la dureza de las mezclas estudiadas, dado que las partículas de EPDM-R son más rígidas que la matriz y por lo tanto las propiedades superficiales como la resistencia al desgaste y la dureza dependen de la compatibilidad entre partículas y matriz, así como la distribución de las partículas en la matriz, mientras que el módulo elástico es una propiedad volumétrica determinada por método estáticos.

Esta ausencia de relación directa entre estas propiedades implica que para la selección de las mezclas más apropiadas para elementos como las baldosas piezoeléctricas sea necesario realizar pruebas de laboratorio como las que se presentan en este estudio.

XI. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos se recomienda evaluar el comportamiento de las mezclas con partículas M8 y contenidos entre 30 – 50phr y mayores a 50phr con el fin de determinar si las propiedades aumentan, disminuyen o se mantienen sin diferencias significativas y así incorporar la mayor cantidad de material reciclado a las mezclas.

De acuerdo con los resultados EDS para las probetas de desgaste se sugiere implementar otro tipo de técnica con mayor sensibilidad que permita detectar el contenido de azufre presente en las mezclas y en las partículas con el fin corroborar la hipótesis planteada de la adsorción de azufre por parte de las partículas.

Además de las propiedades estudiadas, se recomienda estudiar el comportamiento viscoelástico y la transferencia de energía de las mezclas M8 – 30phr y M8 – 50phr con el fin de no solo tener en cuenta el comportamiento mecánico de las mezclas para elegir la mezcla a usar como superficie en las baldosas piezoeléctricas.

REFERENCIAS

- [1] A. Nihmath y M. T. Ramesan, «Development of novel elastomeric blends derived from chlorinated nitrile rubber and chlorinated ethylene propylene diene rubber», *Polym. Test.*, vol. 89, p. 106728, sep. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106728.
- [2] K. C. Manoj y G. Unnikrishnan, «Cure characteristics, morphology, and mechanical properties of ethylene-propylene-diene-monomer rubber/acrylonitrile butadiene rubber blends», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, n.º 2, pp. 908-914, 2007, doi: 10.1002/app.26135.
- [3] A. Zanchet, A. L. Bandeira Dotta, y F. D. Bastos de Sousa, «Relationship among Vulcanization, Mechanical Properties and Morphology of Blends Containing Recycled EPDM», *Recycling*, vol. 2, n.º 3, Art. n.º 3, sep. 2017, doi: 10.3390/recycling2030016.
- [4] H. Nabil y H. Ismail, «Blending of Natural Rubber/Recycled Ethylene-Propylene-diene Rubber: Promoting the Interfacial Adhesion Between Phases by Natural Rubber Latex», *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 19, n.º 2, pp. 159-174, feb. 2014, doi: 10.1080/1023666X.2014.873597.
- [5] N. Castaño Ciro, «Incorporación de residuos de caucho vulcanizado pos industrial obtenidos por trituración mecánica a mezclas puras de EPDM», info:eu-repo/semantics/masterThesis, Universidad EAFIT, 2012. Accedido: 26 de noviembre de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://repository.eafit.edu.co/handle/10784/240>
- [6] I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*. Elsevier, 2012.
- [7] matias, «Caucho Natural», 16 de junio de 2005. <https://www.textoscientificos.com/caucho/natural> (accedido 26 de noviembre de 2022).
- [8] C. G. Jiménez, «Degradación y reciclaje de elastómeros: fundamentos estructurales y aplicaciones», <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>, Universidad Complutense de Madrid, 2017. Accedido: 16 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=151686>
- [9] «All About Natural Rubber - Properties, Applications and Uses». <https://www.thomasnet.com/articles/plastics-rubber/all-about-natural-rubber-properties-applications-and-uses/> (accedido 26 de noviembre de 2022).
- [10] C. Salamea y A. Xavier, «Caracterización de caucho reciclado proveniente de SCRAP y de neumáticos fuera de uso para su potencial aplicación como materia prima», p. 126.
- [11] S. Bandyopadhyay *et al.*, «An Overview of Rubber Recycling», *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, vol. 24, n.º 2, pp. 73-112, may 2008, doi: 10.1177/147776060802400201.
- [12] H. Nabil, H. Ismail, y A. R. Azura, «Compounding, mechanical and morphological properties of carbon-black-filled natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer (NR/R-EPDM) blends», *Polym. Test.*, vol. 32, n.º 2, pp. 385-393, abr. 2013, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.11.003.
- [13] A. Y. Coran, «Vulcanization», en *Science and Technology of Rubber*, Elsevier, 2005, pp. 321-366. doi: 10.1016/B978-012464786-2/50010-9.
- [14] W. U. Yepes, «Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural Colombiano», p. 114.
- [15] D. F. P. Rubiano, «PROPUESTA DE MEJORA PARA EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE EMPAQUES DE CAUCHO NATURAL EN INDUSTRIAS JOLFERB», p. 92, 2017.
- [16] Mariano, «Poliisopreno (Caucho natural y sintético) | Tecnología de los Plásticos», *Poliisopreno (Caucho natural y sintético) | Tecnología de los Plásticos*, 5 de julio de 2011.

- <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/poliisopreno-caucho-natural-y-sintetico.html> (accedido 26 de noviembre de 2022).
- [17] K. G. R. Botia, «Evaluación del comportamiento viscoelástico de mezclas de caucho virgen/EPDM triturado posconsumo potencialmente útiles en dispositivos colectores y generadores de energía».
- [18] B. M. D. Ávila, «Diseño paramétrico de una trituradora de caucho», p. 174.
- [19] S. K. De, A. I. Isayev, y K. Khait, «RUBBER RECYCLING», p. 578.
- [20] W. U. Yepes, S. M. V. Restrepo, D. H. G. Vásquez, y J. C. P. Correa, «Efecto del sistema de vulcanización en la red entrecruzada y en la reacción química de vulcanización del caucho natural», *Rev. EIA*, vol. 14, n.º 28, Art. n.º 28, 2017, doi: 10.24050/reia.v14i28.1144.
- [21] «EPDM - Polímeros termoplásticos, elastómeros y aditivos». <https://www.mexpolimeros.com/epdm.html> (accedido 26 de noviembre de 2022).
- [22] L. González, A. Rodríguez, J. L. Valentín, A. Marcos-Fernández, y P. Posadas, «ENTRECRUZAMIENTO CONVENCIONAL Y EFICIENTE DEL CAUCHO NATURAL», vol. 501, n.º 20-27, p. 8, ene. 2006.
- [23] Z. Rigbi, «Reinforcement of rubber by carbon black», en *Properties of Polymers*, vol. 36, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980, pp. 21-68. doi: 10.1007/3-540-10204-3_2.
- [24] H. Ismail, R. Nordin, y A. M. Noor, «The Effect of Filler Loading on Curing and Mechanical Properties of Natural Rubber/recycled Rubber Powder Blends», *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 54, n.º 1, pp. 9-20, ene. 2005, doi: 10.1080/00914030390224256.
- [25] F. A. N. Torres, «ESTUDIO DE CICLOS DE VULCANIZACIÓN PARA TRES TIPOS DE FORMULACIONES DE CAUCHO», p. 93.
- [26] H. Ismail y H. H. Chia, «The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds», *Eur. Polym. J.*, vol. 34, n.º 12, pp. 1857-1863, dic. 1998, doi: 10.1016/S0014-3057(98)00029-9.
- [27] J. G. Sommer, «Molding of Rubber», *Rubber Chem. Technol.*, vol. 51, n.º 4, pp. 738-748, sep. 1978, doi: 10.5254/1.3535760.
- [28] C. G. Pimentel González, «Optimización de un proceso de producción de productos elastoméricos con y sin reacción química en la fase de mezclado», oct. 2018, Accedido: 27 de noviembre de 2022. [En línea]. Disponible en: <http://tesis.ipn.mx:8080/xmlui/handle/123456789/26048>
- [29] S. Crockett, L. Fleming, y S. Kim, «An Investigation Into the Triple Bottom Line Value of Pavegen Tiles: Installation at UBC», p. 25.
- [30] Redacción, «Pavegen, baldosas que generan energía limpia con cada pisada», *EcoInventos*, 2 de marzo de 2022. <https://ecoinventos.com/pavegen-baldosas-que-generan-energia-limpia-con-cada-pisada/> (accedido 27 de noviembre de 2022).
- [31] D. Baumfeld *et al.*, «Reliability of Baropodometry on the Evaluation of Plantar Load Distribution: A Transversal Study», *BioMed Res. Int.*, vol. 2017, pp. 1-4, 2017, doi: 10.1155/2017/5925137.
- [32] R. Alves, W. P. Borel, B. P. Rossi, E. J. D. Vicente, P. S. de C. Chagas, y D. C. Felício, «Test-retest reliability of baropodometry in young asymptomatic individuals during semi static and dynamic analysis», *Fisioter. Em Mov.*, vol. 31, jun. 2018, doi: 10.1590/1980-5918.031.AO14.

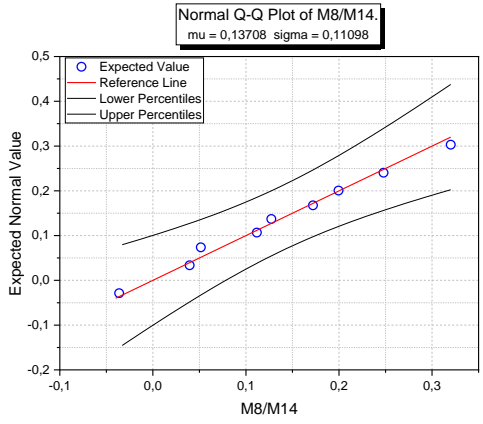
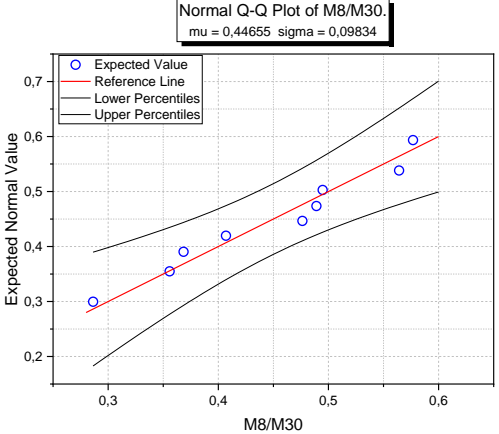
- [33] A. F. S. Jaime y J. J. Z. Moreno, «DETERMINACIÓN DE LA DUREZA Y RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE MEZCLAS DE CAUCHO HEVEA BRASILIENSIS Y HULE ESTIRENO – BUTADIENO (SBR)», p. 95.
- [34] E. C. Urán, D. G. Vásquez, y N. Castaño, «Efectos del envejecimiento térmico y del contenido de negro de humo en la resistencia al desgaste abrasivo en seco del caucho natural», p. 9.
- [35] «Cauchos: Comportamiento mecánico | Erica». <http://www.ericas.es/mecanica-de-los-cauchos/> (accedido 27 de noviembre de 2022).
- [36] Kirenia Abreu González y J. L. M. Rodríguez, «Fricción, desgaste y fatiga en elastómeros», 2012, doi: 10.13140/RG.2.1.3255.8563.
- [37] Erica Cintia Molinari, «Relación entre propiedades tribológicas y estructura de polietilenos», *yumpu.com*, 2016. <https://www.yumpu.com/es/document/read/63768181/tesis-estructura-de-los-materiales-pdf> (accedido 27 de noviembre de 2022).
- [38] Y. Fukahori, P. Gabriel, H. Liang, y J. J. C. Busfield, «A new generalized philosophy and theory for rubber friction and wear», *Wear*, vol. 446-447, p. 203166, abr. 2020, doi: 10.1016/j.wear.2019.203166.
- [39] S. M. Velásquez-Restrepo, D. H. Giraldo-Vásquez, y N. T. Zapata-Gallego, «Propiedades mecánicas bajo compresión y resistencia al desgaste abrasivo de piezas gruesas de caucho acrilonitrilo», *Rev. Fac. Ing.*, vol. 24, n.º 40, p. 67, sep. 2015, doi: 10.19053/01211129.3849.
- [40] M. E. Rendón-Macías, M. Á. Villasís-Keever, y M. G. Miranda-Novales, «Descriptive statistics Estadística descriptiva», *Rev Alerg Mex*, p. 12.
- [41] M. Molina Arias, «¿Qué significa realmente el valor de p?», *Pediatría Aten. Primaria*, vol. 19, n.º 76, pp. 377-381, dic. 2017.
- [42] C. E. F. Tapia y K. L. F. Cevallos, «PRUEBAS PARA COMPROBAR LA NORMALIDAD DE DATOS EN PROCESOS PRODUCTIVOS: ANDERSON-DARLING, RYAN-JOINER, SHAPIRO-WILK Y KOLMOGÓROV-SMIRNOV», *Soc. Rev. Cienc. Soc. Humanísticas*, vol. 23, n.º 2, pp. 83-106.
- [43] K. Rani Das, «A Brief Review of Tests for Normality», *Am. J. Theor. Appl. Stat.*, vol. 5, n.º 1, p. 5, 2016, doi: 10.11648/j.ajtas.20160501.12.
- [44] «Ayuda en línea - Ayuda de Origin - Prueba de normalidad». <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Normality-Test> (accedido 28 de noviembre de 2022).
- [45] A. de Almeida, S. Elian, y J. Nobre, «Modificações e alternativas aos testes de Levene e de Brown e Forsythe para igualdade de variâncias e médias», *Rev. Colomb. Estad.*, p. 20, 2008.
- [46] H. J. Keselman y J. C. Rogan, «The Tukey multiple comparison test: 1953–1976.», *Psychol. Bull.*, vol. 84, n.º 5, pp. 1050-1056, sep. 1977, doi: 10.1037/0033-2909.84.5.1050.
- [47] H. Hsu y P. A. Lachenbruch, «Paired *t* Test», en *Wiley StatsRef: Statistics Reference Online*, 1.ª ed., N. Balakrishnan, T. Colton, B. Everitt, W. Piegorisch, F. Ruggeri, y J. L. Teugels, Eds. Wiley, 2014. doi: 10.1002/9781118445112.stat05929.
- [48] H. H. Le *et al.*, «CB filled EOC/EPDM blends as a shape-memory material: Manufacturing, morphology and properties», *Polymer*, vol. 52, n.º 25, pp. 5858-5866, nov. 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.09.043.
- [49] Universidad de Antioquia *et al.*, «Effect of the Recycled Rubber on the Properties of Recycled Rubber/Recycled Polypropylene Blends», *Ing. Cienc.*, pp. 173-188, 2015, doi: 10.17230/ingciencia.11.22.8.

- [50] «ASTM D3184 - 11, Standard Practice for Rubber - Evaluation of NR (Natural Rubber)», Reapproved de 2022. <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD3184-11R22%7Cen-US> (accedido 29 de noviembre de 2022).
- [51] M. A. Guzmán Sánchez, D. H. Giraldo-Vásquez, y R. M. Sánchez, «Rheometric, transient, and cyclic tests to assess the viscoelastic behavior of natural rubber-based compounds used for rubber bearings», *Mater. Today Commun.*, vol. 22, p. 100815, mar. 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100815.
- [52] A. Krainoi *et al.*, «Utilization of high and low calcium oxide fly ashes as the alternative fillers for natural rubber composites: A waste to wealth approach», *Ind. Crops Prod.*, vol. 188, p. 115589, nov. 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115589.
- [53] S. Sattayanurak *et al.*, «Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds», *Polym. Test.*, vol. 81, p. 106173, ene. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106173.
- [54] A. N. Gent, *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, 3.^a ed. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2012. doi: 10.3139/9783446428713.
- [55] Y. Fukahori, H. Liang, y J. J. C. Busfield, «Criteria for crack initiation during rubber abrasion», *Wear*, vol. 265, n.º 3, pp. 387-395, jul. 2008, doi: 10.1016/j.wear.2007.11.008.
- [56] H. H. Hassan, E. Ateia, N. A. Darwish, S. F. Halim, y A. K. Abd El-Aziz, «Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber», *Mater. Des.*, vol. 34, pp. 533-540, feb. 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.05.005.
- [57] S. Chea *et al.*, «Development of an O-ring from NR/EPDM filled silica/CB hybrid filler for use in a solid oxide fuel cell testing system», *Polym. Test.*, vol. 88, p. 106568, ago. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106568.
- [58] E. S. Lower, «Calcium stearate - Part 3», *Pigment Resin Technol.*, vol. 19, n.º 10, pp. 8-10, oct. 1990, doi: 10.1108/eb042771.
- [59] G. Castro, «Materiales y Compuestos para la Industria del Neumatico», Departamento de Ingeniería Mecánica F.I.U.B.A, diciembre de 2008.
- [60] A. C.-M. Yang, J. E. Ayala, y J. C. Scott, «Abrasive wear in filled elastomers», *J. Mater. Sci.*, vol. 26, n.º 21, pp. 5823-5837, 1991, doi: 10.1007/BF01130121.
- [61] L. Bokobza y O. Rapoport, «Reinforcement of natural rubber», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, n.º 11, pp. 2301-2316, 2002, doi: 10.1002/app.10858.

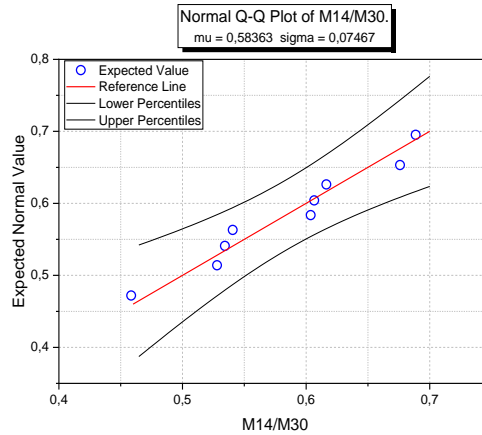
ANEXOS

TABLA XIX

RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 5% PARA LAS MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr, M30 – 30phr, 0phr

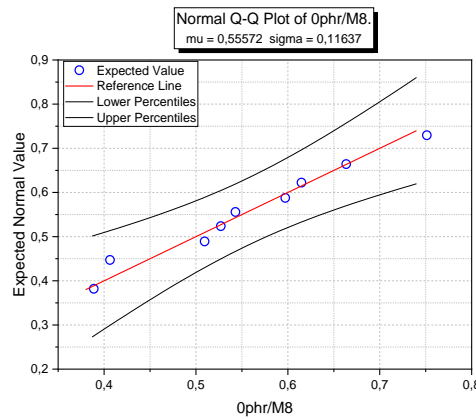
Mezcla	Shapiro Wilk	D'Angostino – Ksquared test	Q-Q Normal
M8 – 30 phr / M14 – 30 phr	p – valor: 0,99067	Omnibus: p-valor 0,97177 Skewness: p-valor 0,86526 Kurtosis: p-valor 0,86599	
Conclusión	Shapiro Wilk, la prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.		
M8 – 30 phr / M30 – 30 phr	p – valor: 0,70937	Omnibus: p-valor 0,75718 Skewness: p-valor 0,74641 Kurtosis: p-valor 0,50151	
Conclusión	Shapiro Wilk, la prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.		

M14 – 30 phr / M30 – 30 phr p – valor: 0,70833 Omnibus: p-valor 0,93653
 Skewness: p-valor 0,85539
 Kurtosis: p-valor 0,75432



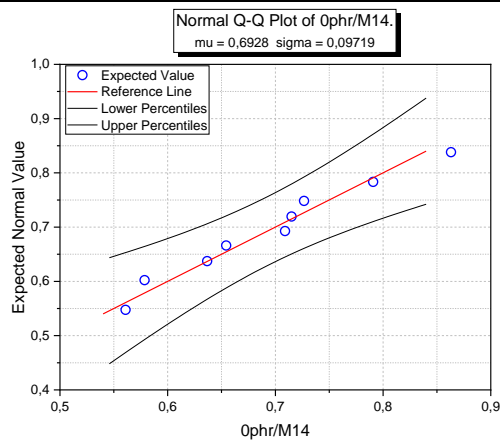
Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0 phr / M8 – 30 phr p – valor: 0,90034 Omnibus: p-valor 0,9872
 Skewness: p-valor 0,8938
 Kurtosis: p-valor 0,9289



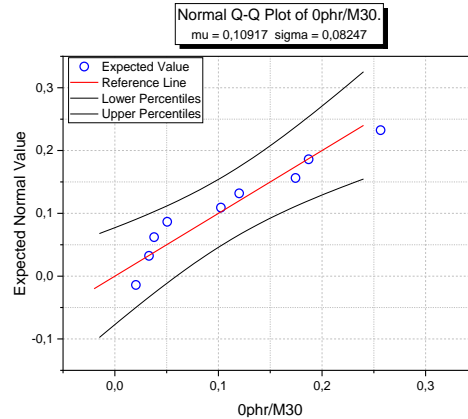
Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0 phr / M14 – 30 phr p – valor: 0,86537 Omnibus: p-valor 0,88945
 Skewness: p-valor 0,63066
 Kurtosis: p-valor 0,95541



Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0 phr / M30 p – valor: Omnibus: p-
 – **30 phr** 0,32507 valor 0,59526
 Skewness: p-
 valor 0,35926
 Kurtosis: p-
 valor 0,65711



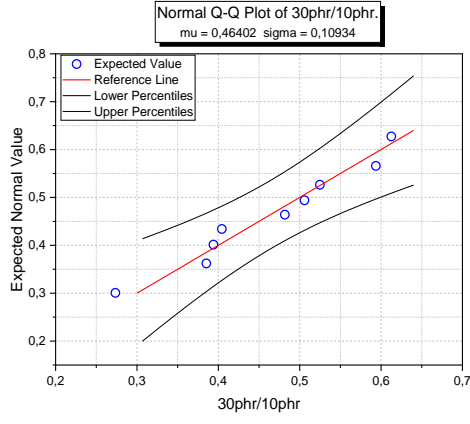
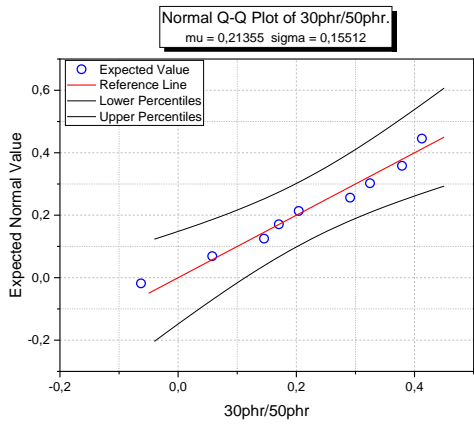
Conclusión Shapiro Wilk, la prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

TABLA XX
 RESULTADOS PRUEBAS T-TEST PAREADO PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 5% DE LAS MEZCLAS M8 – 30phr, M14 – 30phr M30 – 30phr y 0phr

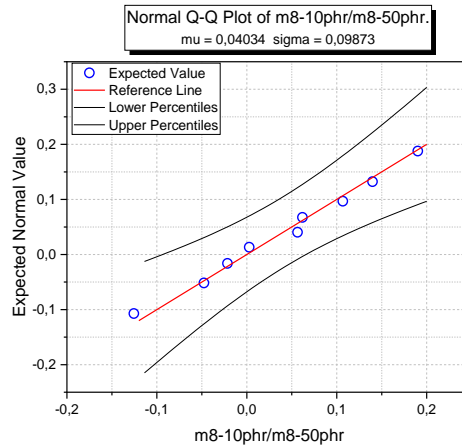
Mezcla	Valor t	df (número de pares)	p-valor (prob t)	Conclusión
M8 – 30 phr / M14 – 30 phr	-2.36063	2	0.14216	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes
M8 – 30 phr / M30 – 30 phr	9.83914	2	0.01017	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
M14 – 30 phr / M30 – 30 phr	27.1188	2	0.00136	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
0phr / M8 – 30 phr	-17.8741	2	0.00312	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
0phr / M14 – 30 phr	-10.1164	2	0.00963	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
0phr / M30 – 30 phr	-2.25312	2	0.15302	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes

TABLA XXI

RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL **5% DE DEFORMACIÓN** DE LAS MEZCLAS DE CAUCHO CON TAMAÑO DE PARTÍCULA 2855 μm DE EPDM-R VARIANDO LOS CONTENIDOS EN PHR

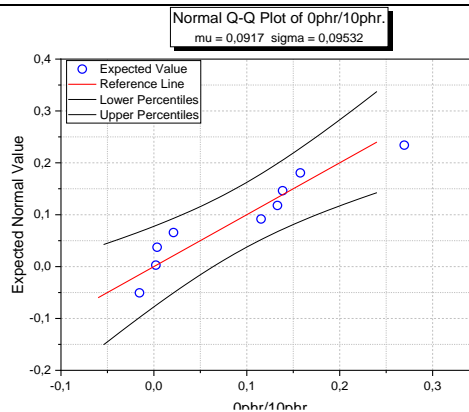
Mezcla	Shapiro Wilk	D'Angostino – Ksquared test	Q-Q Normal
M8 – 30 phr / M8 – 10 phr	p – valor: 0.78625	Omnibus: p-valor 0.9093 Skewness: p-valor 0.6998 Kurtosis: p-valor 0.8385	
M8 – 30 phr / M8 – 50 phr	p – valor: 0.84497	Omnibus: p-valor 0.7834 Skewness: p-valor 0.4959 Kurtosis: p-valor 0.8751	
Conclusión			Shapiro Wilk, La prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

M8 – 10 phr / M8 – 50 phr p – Omnibus: p-valor: 0.9604
 0.99423 Skewness: p-valor 0.8321
 Kurtosis: p-valor 0.8497



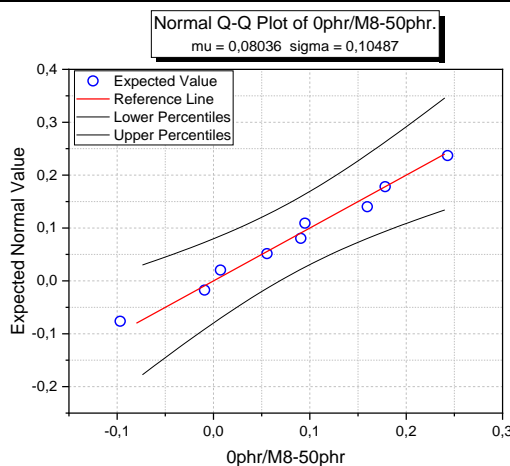
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0phr / M8 – 10 phr p – Omnibus: p-valor: 0.24498
 0.713237 Skewness: p-valor 0.4119
 Kurtosis: p-valor 0.9426



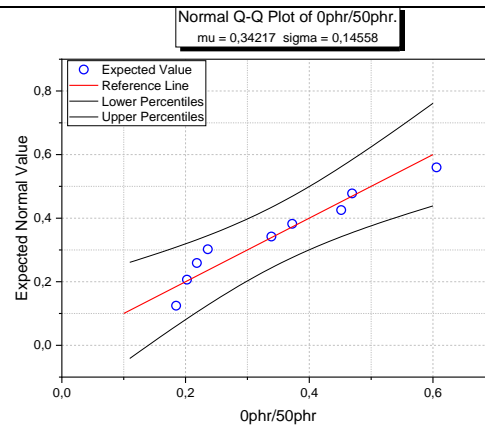
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0phr / M8 – 30 phr p – Omnibus: p-valor: 0.9872
 0.90034 Skewness: p-valor 0.8938
 Kurtosis: p-valor 0.9289



Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0phr / M8 p – Omnibus: p-
– 50 phr valor: valor 0.6356
 0.34567 Skewness: p-
 valor 0.3740
 Kurtosis: p-
 valor 0.7331



Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

TABLA XXII
 RESULTADOS PRUEBAS T-TEST PAREADO PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 5% DE DE FORMACIÓN PARA LAS MEZCLAS M8 – 10phr, M8 – 30phr M8 – 50phr y 0phr

Mezcla	Valor t	df (número de pares)	p-valor	Conclusión
M8 – 10 phr / M8 – 30 phr	-15.1491	2	0.00433	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
M8 – 10 phr / M8 – 50 phr	-5.80616	2	0.02841	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
M8 – 30 phr / M8 – 50 phr	5.05049	2	0.037704	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
0phr / M8 – 10 phr	-2.07833	2	0.17325	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes
0phr / M8 – 30 phr	-17.8741	2	0.00312	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
0phr / M8 – 50 phr	-4.72177	2	0.04204	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes

TABLA XXIII
 RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LOS

MÓDULOS SECANTES AL 20% DE DEFORMACIÓN DE LAS MEZCLAS DE CAUCHO CON TAMAÑO DE PARTÍCULA 2855 μm DE EPDM-R VARIANDO LOS CONTENIDOS EN PHR

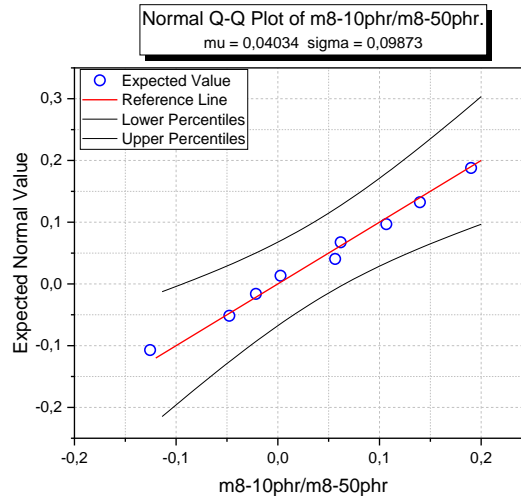
Mezcla	Shapiro Wilk	D'Angostino – Ksquared test	Q-Q Normal
M8 – 30 phr / M8 – 10 phr	p – valor: 0.50656	Omnibus: p-valor 0.8127 Skewness: p-valor 0.6677 Kurtosis: p-valor 0.6312	

Conclusión Shapiro Wilk rechaza normalidad, sin embargo, La prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos

M8 – 30 phr / M8 – 50 phr	p – valor: 0.5542	Omnibus: p-valor 0.6793 Skewness: p-valor 0.8784 Kurtosis: p-valor 0.3865	
---------------------------	-------------------	---	--

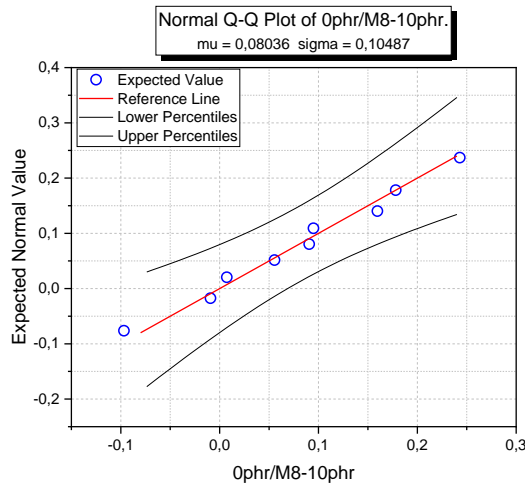
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

M8 – 10 phr / M8 – 50 phr p – Omnibus: p-valor: 0.9604
 0.99423 Skewness: p-valor 0.8321
 Kurtosis: p-valor 0.8497



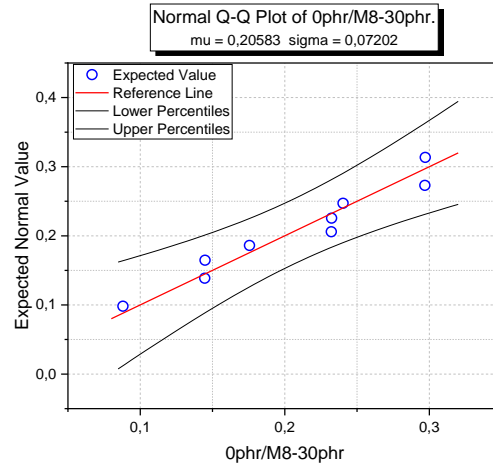
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0phr / M8 – 10 phr p – Omnibus: p-valor: 0.9789
 0.9911 Skewness: p-valor 0.8506
 Kurtosis: p-valor 0.9325



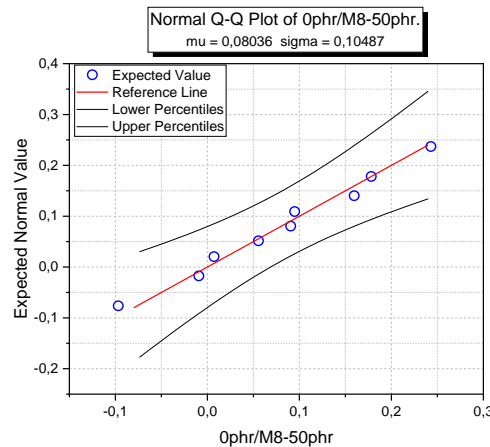
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0phr / M8 – 30 phr p – Omnibus: p-valor: 0.51753
 Skewness: p-valor 0.7494
 Kurtosis: p-valor 0.5103



Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0phr / M8 – 50 phr p – Omnibus: p-valor: 0.9789
 Skewness: p-valor 0.8506
 Kurtosis: p-valor 0.9325



Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

TABLA XXIV
 RESULTADOS PRUEBAS T-TEST PAREADO PARA LOS MÓDULOS SECANTES AL 20% DE LAS MEZCLAS M8 – 10phr, M8 – 30phr M8 – 50phr y 0phr

Mezcla	Valor t	df (número de pares)	p-valor	Conclusión
M8 – 10 phr / M8 – 30 phr	-6.6473	2	0.02189	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras son estadísticamente diferentes
M8 – 10 phr / M8 – 50 phr	-0.8797	2	0.47178	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes

M8 – 30 phr / M8 – 50 phr	2.14531	2	0.16509	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes
0phr / M8 – 10 phr	-0.57286	2	0.62456	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes
0phr / M8 – 30 phr	-3.33259	2	0.07946	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes
0phr / M8 – 50 phr	-1.5794	2	0.25501	De acuerdo con la distribución “T” se considera que las muestras NO son estadísticamente diferentes

TABLA XXV
 RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30phr-M8

Mezcla 30 phr – M8 – (1)

Histograma

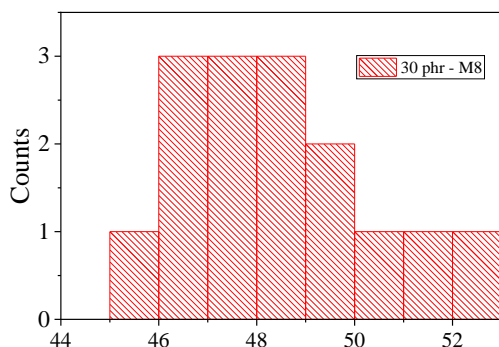
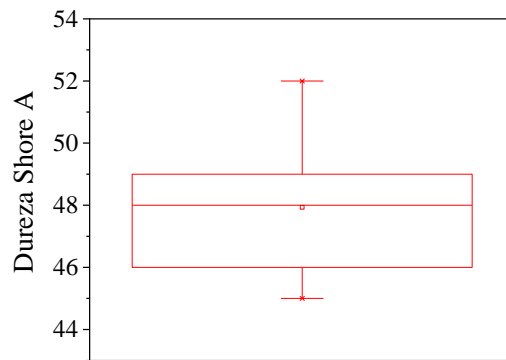


Gráfico de cajas y bigotes



Shapiro Wilk

p – valor: 0,51386

D’Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,54771

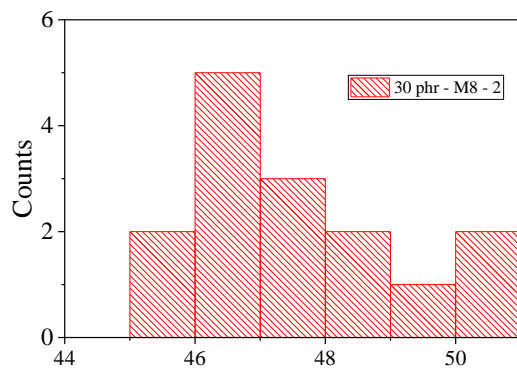
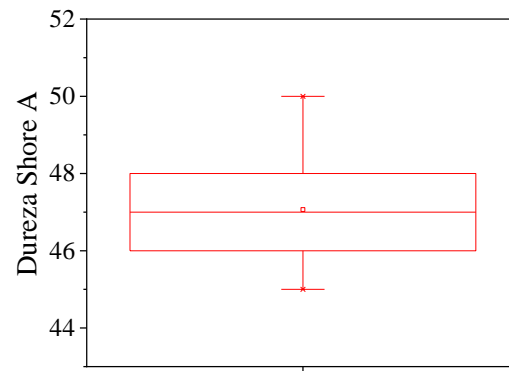
Skewness: p-valor 0,27272

Kurtosis: p-valor 0,97518

Conclusión

Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada hacia la izquierda. La prueba de Shapiro – Wilk y sugiere D’Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal

Mezcla 30 phr – M8 – (2)

Histograma**Gráfico de cajas y bigotes****Shapiro Wilk**

p – valor: 0,08466

D'Angostino – Ksquared test

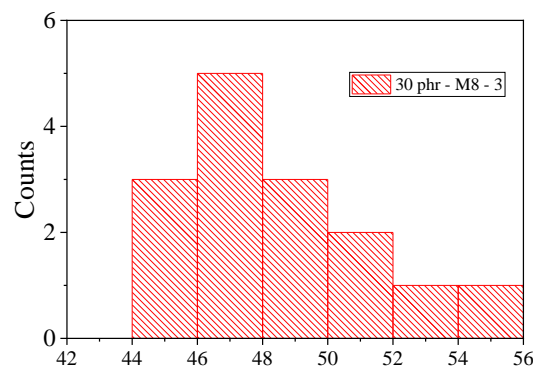
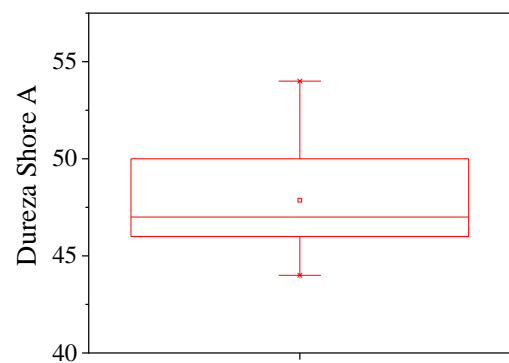
Omnibus: p-valor 0,45289

Skewness: p-valor 0,22414

Kurtosis: p-valor 0,74412

Conclusión

A partir del histograma y del grafico De cajas y bigotes se observa que los datos tienen una distribución normal sesgada a la izquierda. A partir del resultado de la prueba de Shapiro – Wilk y D'Angostino -K squared se concluye que la dureza para la mezcla 30 phr – M8 – (2) tiene un comportamiento normal.

Mezcla 30 phr – M8 – (3)**Histograma****Gráfico de cajas y bigotes****Shapiro Wilk**

p – valor: 0,21797

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,38549

Skewness: p-valor 0,1732

Kurtosis: p-valor 0,82056

Conclusión

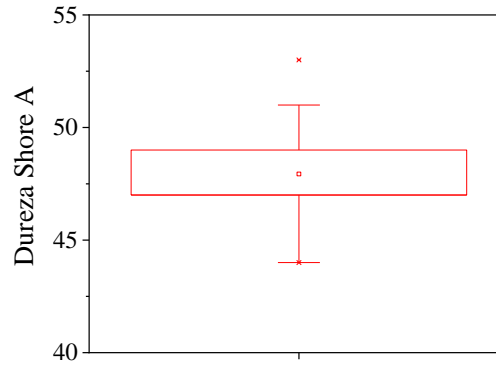
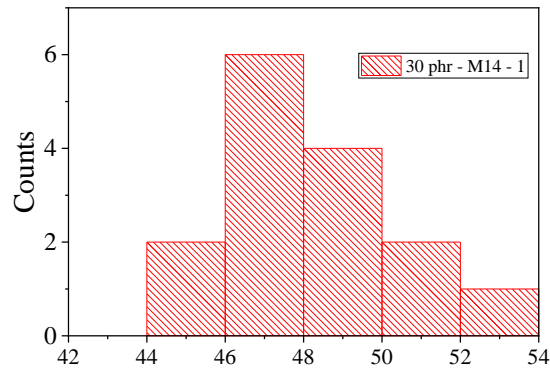
A partir del histograma y del grafico De cajas y bigotes se observa que los datos tienen una distribución normal sesgada a la izquierda. A partir del resultado de la prueba de Shapiro – Wilk y D'Angostino -K squared se concluye que la dureza para la mezcla 30 phr – M8 – (3) tiene un comportamiento normal.

TABLA XXVI
RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 30phr – M8

		p-valor
		0,67341
		Conclusión
ANOVA		Debido a que el valor p es mayor que el nivel de significancia se concluye que las medias de la población no son estadísticamente diferentes
<hr/>		
		Comparación probeta 1/ probeta 2
		SEM = 0,83114
		q Valor = 0.11344
		Comparación probeta 3/ probeta 2
Test de Tukey		SEM = 0,83114
		q Valor = 1,36123
		Comparación probeta 1/ probeta 3
		SEM = 0,83114
		q Valor = 1,47466
		Conclusión
		Debido a que el valor q es mayor que el cuadrado medio del error (SEM) en las tres comparaciones, entonces las medias no son estadísticamente diferentes para cada conjunto de datos.

TABLA XXVII
RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICACIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30phr – M14

		Mezcla 30 phr – M14 – (1)
	Histograma	Gráfico de cajas y bigotes

**Shapiro Wilk**

p – valor: 0,69674

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,55583

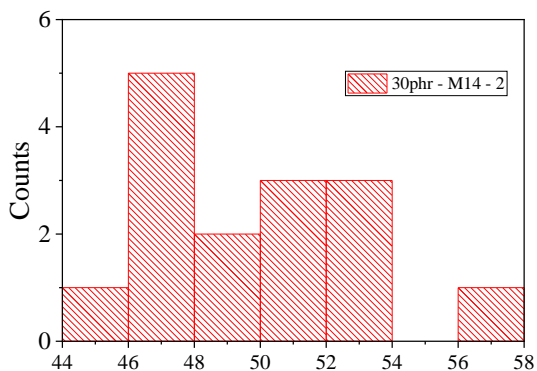
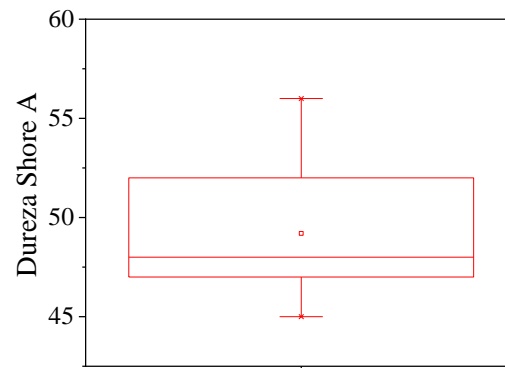
Skewness: p-valor 0,37607

Kurtosis: p-valor 0,53174

Conclusión

Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada hacia la izquierda. La prueba de Shapiro – Wilk y sugiere D'Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal

Mezcla 30 phr – M14 – (2)

Histograma**Gráfico de cajas y bigotes****Shapiro Wilk**

p – valor: 0,35093

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,49816

Skewness: p-valor 0,23783

Kurtosis: p-valor 0,98749

Conclusión

A partir del histograma y del gráfico de cajas y bigotes se observa que los datos tienen una distribución normal sesgada a la izquierda. A partir del resultado de la prueba de Shapiro – Wilk y D'Angostino -K squared se concluye que la dureza para la mezcla 30 phr – M8 – (2) tiene un comportamiento normal.

Mezcla 30 phr – M14 – (3)

Histograma

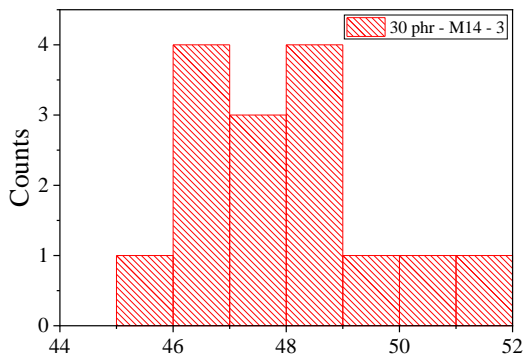
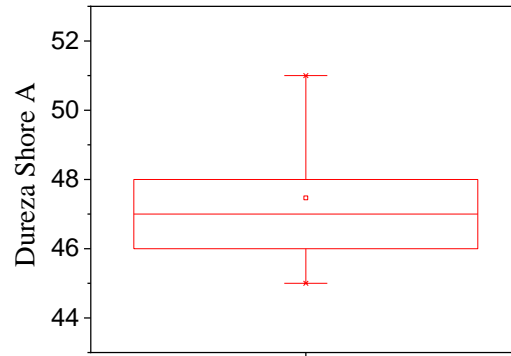


Gráfico de cajas y bigotes



Shapiro Wilk

p – valor: 0,32025

D’Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,4499

Skewness: p-valor 0,22561

Kurtosis: p-valor 0,71928

Conclusión

A partir del histograma y del grafico de cajas y bigotes se observa que los datos tienen una distribución normal sesgada a la izquierda. A partir del resultado de la prueba de Shapiro – Wilk y D’Angostino -K squared se concluye que la dureza para la mezcla 30 phr – M8 – (3) tiene un comportamiento normal.

TABLA XXVIII

RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 30phr – M14

ANOVA		p-valor
		0,14339
	Conclusión	
	Debido a que el valor p es mayor que el nivel de significancia se concluye que las medías de la población no son estadísticamente diferentes	
<hr/>		
	Comparación probeta 1/ probeta 2	
	SEM = 0,88921	
	q Valor = 2,01453	
	Comparación probeta 3/ probeta 2	
Test de Tukey	SEM = 0, 88921	
	q Valor = 2,75673	
	Comparación probeta 1/ probeta 3	
	SEM = 0,88921	
	q Valor = 0,7422	

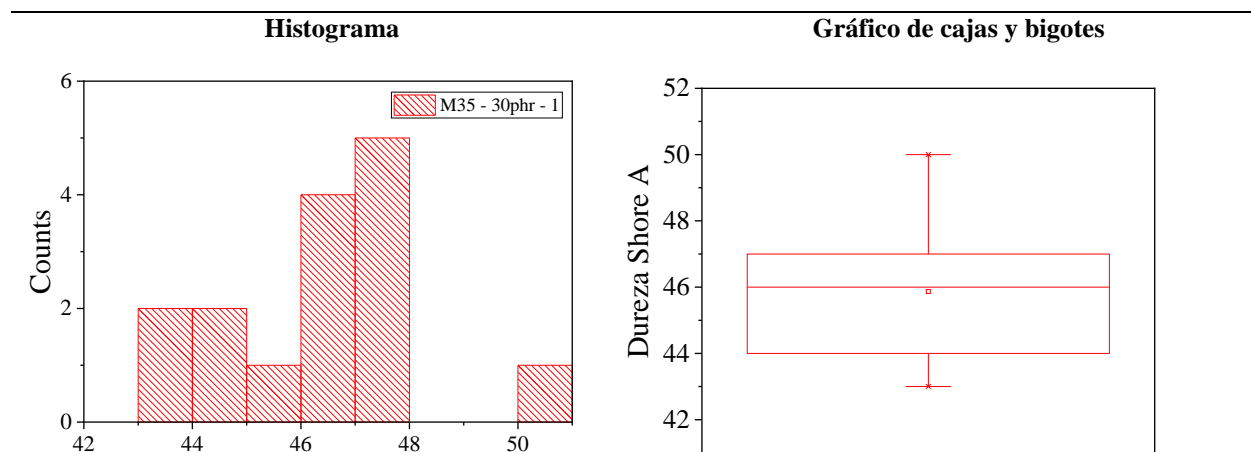
Conclusión

Debido a que el valor q es mayor que el cuadrado medio del error (SEM) en las tres comparaciones, entonces las medias no son estadísticamente diferentes para cada conjunto de datos.

TABLA XXIX

RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICACIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 30phr – M30

Mezcla 30 phr – M30 – (1)



Shapiro Wilk

p – valor: 0,14559

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,70764

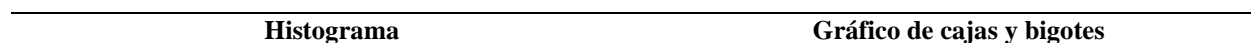
Skewness: p-valor 0,68354

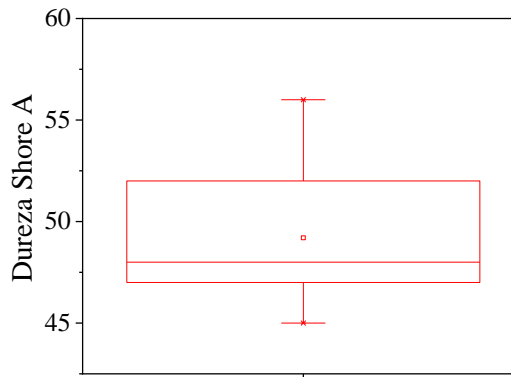
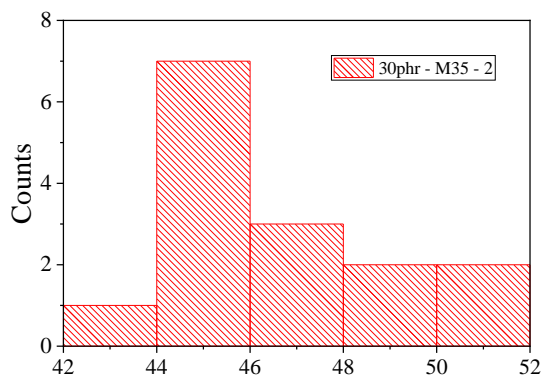
Kurtosis: p-valor 0,46851

Conclusión

Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada hacia la izquierda. La prueba de Shapiro – Wilk y sugiere D'Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal

Mezcla 30 phr – M30 – (2)



**Shapiro Wilk**

p – valor: 0,05788

D'Angostino – Ksquared test

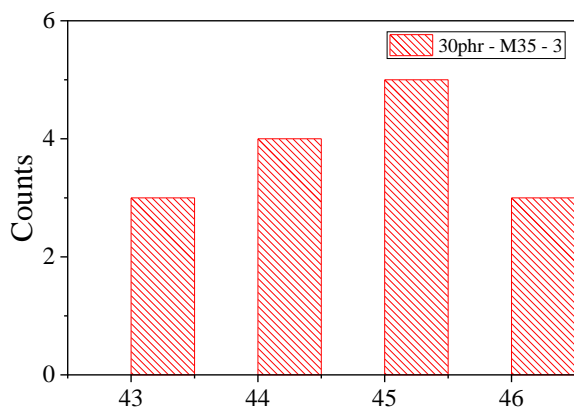
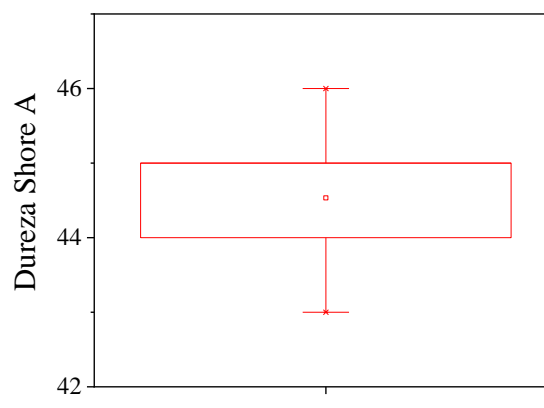
Omnibus: p-valor 0,32454

Skewness: p-valor 0,13899

Kurtosis: p-valor 0,80393

Conclusión

A partir del histograma y del gráfico de cajas y bigotes se observa que los datos tienen una distribución normal sesgada a la izquierda. A partir del resultado de la prueba de Shapiro – Wilk y D'Angostino -K squared se concluye que la dureza para la mezcla 30 phr – M30 – (2) tiene un comportamiento normal.

Mezcla 30 phr – M30 – (3)**Histograma****Gráfico de cajas y bigotes****Shapiro Wilk**

p – valor: 0,06436

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,5171

Skewness: p-valor 0,85507

Kurtosis: p-valor 0,25684

TABLA XXX

RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 30phr – M30

p-valor

0,07396

ANOVA

Conclusión

Debido a que el valor p es mayor que el nivel de significancia se concluye que las medias de la población no son estadísticamente diferentes

Comparación probeta 1/ probeta 2

SEM = 0,68884

q Valor = 0,27374

Comparación probeta 3/ probeta 2

Test de Tukey

SEM = 0,68884

q Valor = 3,01113

Comparación probeta 1/ probeta 3

SEM = 0,68884

q Valor = 2,73739

Conclusión

Debido a que el valor q es mayor que el cuadrado medio del error (SEM) en las tres comparaciones, entonces las medias no son estadísticamente diferentes para cada conjunto de datos.

TABLA XXXI

RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 10phr-M8

Mezcla 10 phr – M8 – (1)

Histograma

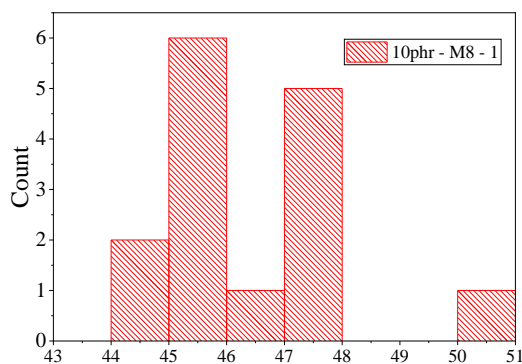
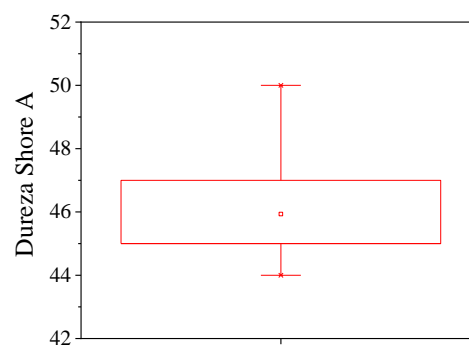


Gráfico de cajas y bigotes



Shapiro Wilk

p – valor: 0,017

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,05331

Skewness: p-valor 0,05427

Kurtosis: p-valor 0,14176

Conclusión Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada hacia la izquierda. La prueba de Shapiro – Wilk sugiere que se rechace una distribución normal, sin embargo, la prueba de D’Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal, por tanto, según el análisis descriptivo y la prueba D’Angostino -K squared se acepta el comportamiento normal de la muestra.

Mezcla 10 phr – M8 – (2)

Histograma

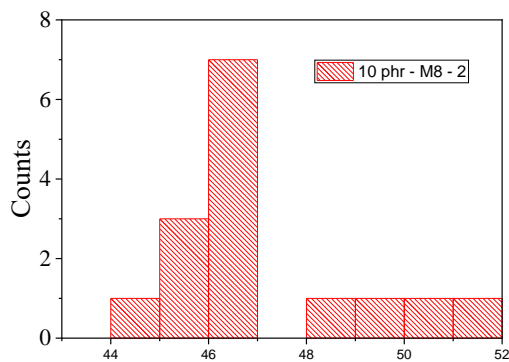
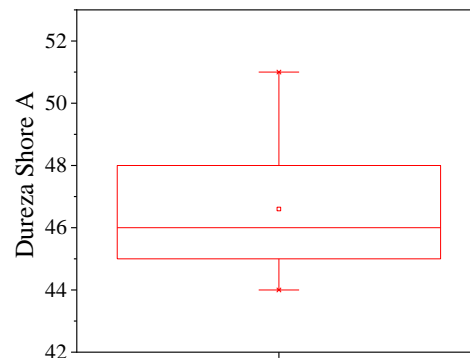


Gráfico de cajas y bigotes



Shapiro Wilk

p – valor: 0,01116

D’Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,12165

Skewness: p-valor 0,05183

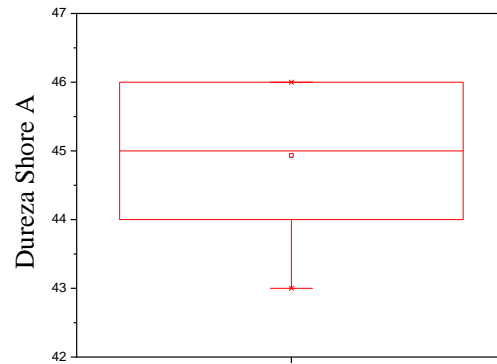
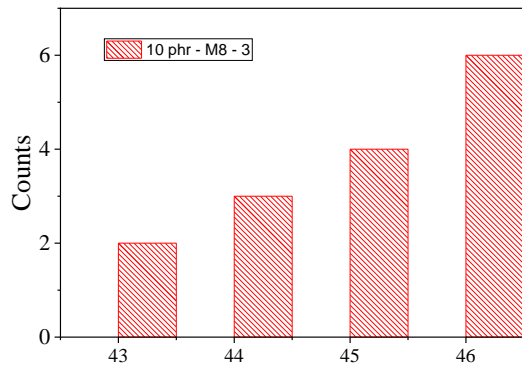
Kurtosis: p-valor 0,51105

Conclusión Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada hacia la izquierda. La prueba de Shapiro – Wilk sugiere que se rechace una distribución normal, sin embargo, la prueba de D’Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal, por tanto, según el análisis descriptivo y la prueba D’Angostino -K squared se acepta el comportamiento normal de la muestra.

Mezcla 10 phr – M8 – (3)

Histograma

De cajas y bigotes



Shapiro Wilk

p – valor: 0,01241

D’Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,38387

Skewness: p-valor 0,28764

Kurtosis: p-valor 0,37585

Conclusión

Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada hacia la derecha. La prueba de Shapiro – Wilk sugiere que se rechace una distribución normal, sin embargo, la prueba de D’Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal, por tanto, según el análisis descriptivo y la prueba D’Angostino -K squared se acepta el comportamiento normal de la muestra.

TABLA XXXII

RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 10phr – M8

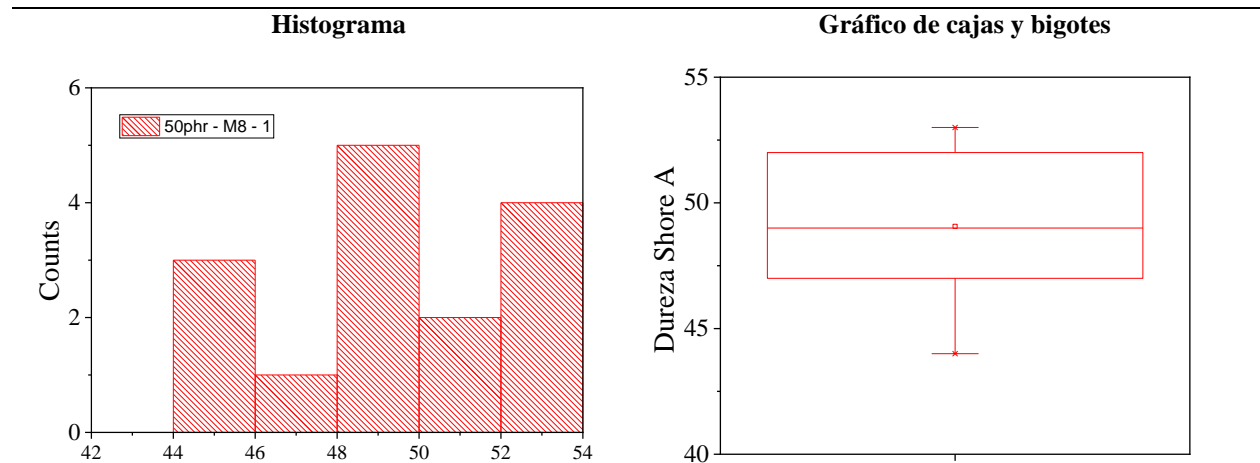
ANOVA	
	F-valor
	4,12531
	Conclusión
	Debido a que el valor F es significativamente diferente de 1 con un nivel de significancia de 0.05 se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias.
	Comparación probeta 1/ probeta 2
	SEM = 0,58409
	q Valor = 2,42122
	Comparación probeta 3/ probeta 2
Test de Tukey	SEM = 0,58409
	q Valor = 1,61414
	Comparación probeta 1/ probeta 3
	SEM = 0,58409
	q Valor = 4,03536

Conclusión

Debido a que el valor q es mayor que el cuadrado medio del error (SEM) en las tres comparaciones, entonces las medias no son estadísticamente diferentes para cada conjunto de datos.

TABLA XXXIII
RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 5% PARA LA DUREZA SHORE A DE LA MEZCLA 50phr-M8

Mezcla 50 phr – M8 – (1)



Shapiro Wilk

p – valor: 0,32661

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,52018

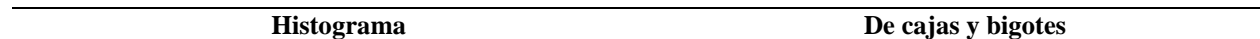
Skewness: p-valor 0,59938

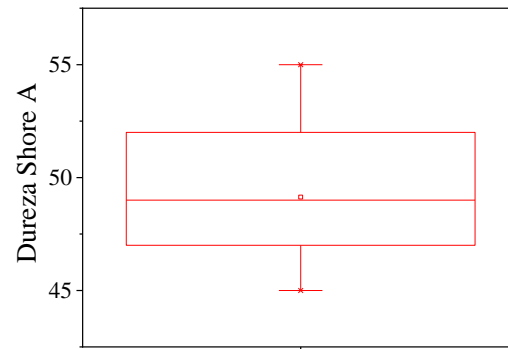
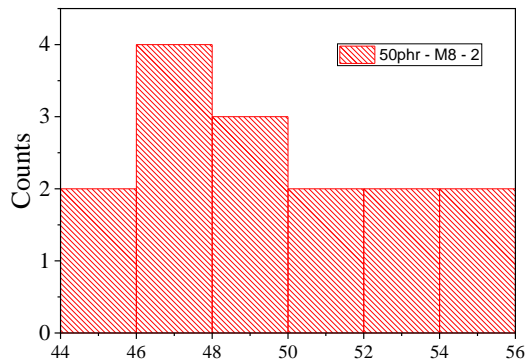
Kurtosis: p-valor 0,30987

Conclusión

Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada un poco hacia la derecha. La prueba de Shapiro – Wilk y la prueba de D'Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal, por tanto, según el análisis descriptivo y la prueba D'Angostino -K squared se acepta el comportamiento normal de la muestra.

Mezcla 50 phr – M8 – (2)





Shapiro Wilk

p – valor: 0,45507

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,57141

Skewness: p-valor 0,41649

Kurtosis: p-valor 0,49804

Conclusión Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada hacia la izquierda. La prueba de Shapiro – Wilk y la prueba de D'Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal, por tanto, según el análisis descriptivo y la prueba D'Angostino -K squared se acepta el comportamiento normal de la muestra.

Mezcla 50 phr – M8 – (3)

Histograma

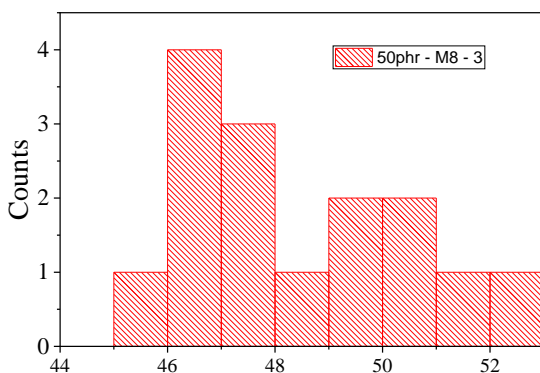
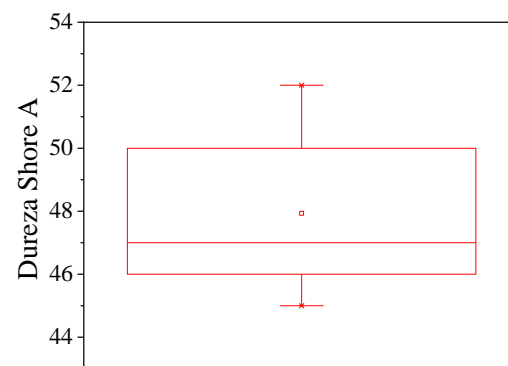


Gráfico de cajas y bigotes



Shapiro Wilk

p – valor: 0,23586

D'Angostino – Ksquared test

Omnibus: p-valor 0,46762

Skewness: p-valor 0,35496

Kurtosis: p-valor 0,41496

Conclusión Observando el histograma y el gráfico de cajas y bigotes se puede concluir que se tiene una distribución normal sesgada hacia la derecha. La prueba de Shapiro – Wilk y la prueba de D'Angostino -K squared sugieren que no se rechace una distribución normal, por tanto, según

el análisis descriptivo y la prueba D'Angostino -K squared se acepta el comportamiento normal de la muestra.

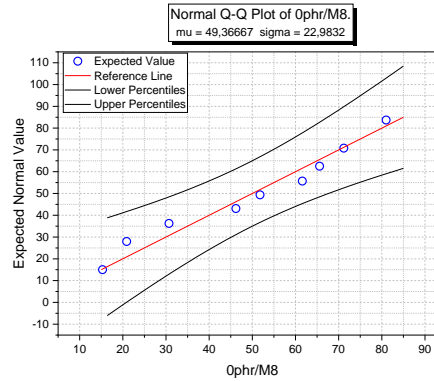
TABLA XXXIV
RESULTADO ANÁLISIS DE VARIANZA Y TEST DE TUKEY PARA LA MEZCLA 50phr – M8

		p-valor
		0,67341
		Conclusión
ANOVA		Debido a que el valor F no es significativamente diferente de 1 con un nivel de significancia de 0.05 no se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias, es decir que las medias no son estadísticamente diferentes.
		Comparación probeta 1/ probeta 2
		SEM = 1,01042
		q Valor = 0,09331
		Comparación probeta 3/ probeta 2
Test de Tukey		SEM = 1,01042
		q Valor = 1,58624
		Comparación probeta 1/ probeta 3
		SEM = 1,01042
		q Valor = 1,67955
		Conclusión
		Debido a que el valor q es mayor que el cuadrado medio del error (SEM) en las tres comparaciones, entonces las medias no son estadísticamente diferentes para cada conjunto de datos.

TABLA XXXV
RESULTADO PRUEBAS DE NORMALIDAD CON UN NIVEL DE CONFIABILIDAD DEL 5% PARA LA PERDIDA DE VOLUMEN DE LAS MEZCLAS DE CAUCHO CON 30phr DE EPDM-R VARIANDO LOS TAMAÑOS DE PARTÍCULA

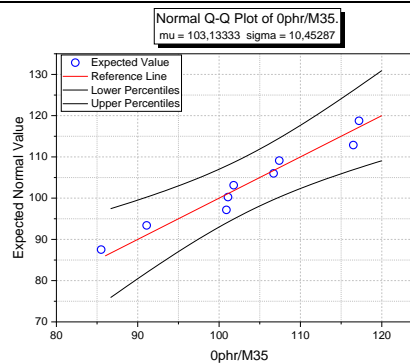
Mezcla	Shapiro Wilk	D'Angostino – Ksquared test	Q-Q Normal
---------------	---------------------	------------------------------------	-------------------

0phr / M8 – 30 phr p – Omnibus: p-valor: 0.5719
 0.69235 Skewness: p-valor 0.6912
 Kurtosis: p-valor 0.3272



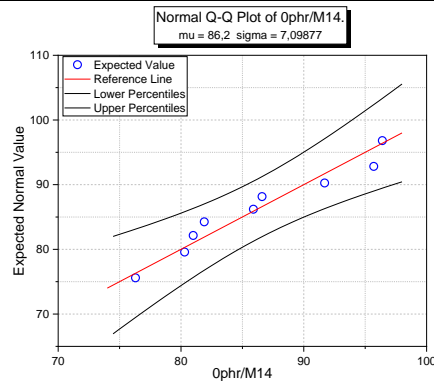
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos

0phr / M30– 30 phr p – Omnibus: p-valor: 0.9234
 0.61946 Skewness: p-valor 0.6940
 Kurtosis: p-valor 0.9454



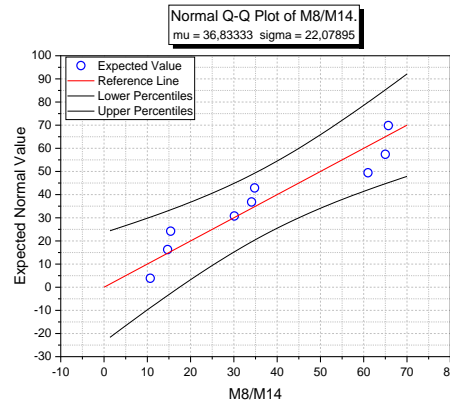
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

0phr / M14 – 30 phr p – Omnibus: p-valor: 0.5883
 0.93294 Skewness: p-valor 0.6576
 Kurtosis: p-valor 0.3524



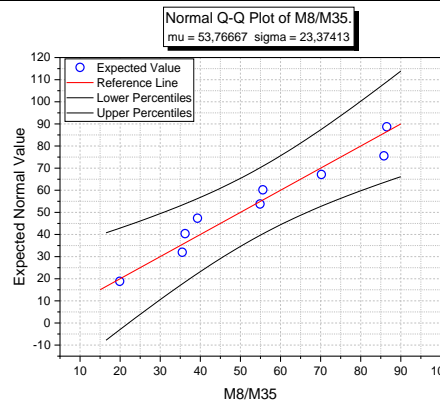
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D'Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

M14 – 30phr / M8 – 30 phr p – valor: 0.11614
 Omnibus: p-valor 0.3064
 Skewness: p-valor 0.6438
 Kurtosis: p-valor 0.1424



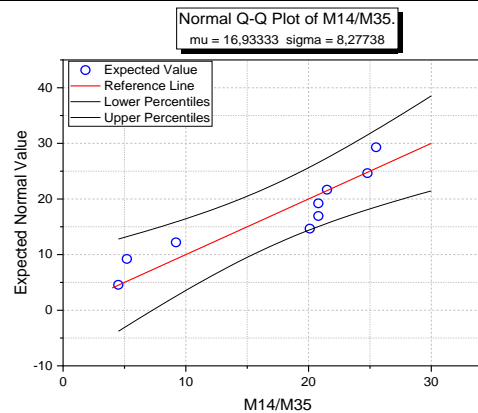
Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

M30 – 30phr/ M8 – 30 phr p – valor: 0.49485
 Omnibus: p-valor 0.6703
 Skewness: p-valor 0.7319
 Kurtosis: p-valor 0.4086



Conclusión Shapiro Wilk, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.

M14 – 30phr / M30 – 30 phr p – valor: 0.03598
 Omnibus: p-valor 0.3214
 Skewness: p-valor 0.2881
 Kurtosis: p-valor 0.2854



Conclusión Shapiro Wilk rechaza la normalidad en los datos, sin embargo, La prueba de D’Angostino – Ksquared test y el diagrama Q-Q Normal aceptan un comportamiento normal en los datos.