



**DESARROLLO DE UNA FORMULACIÓN DE CAUCHO NATURAL CON
INCORPORACIÓN DE RESIDUOS PARTICULADOS COMO CONTRIBUCIÓN AL
PROBLEMA DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS EN EMPAQUETADURAS Y
EMPAQUES S.A.**

Nelson David Rodas Rodríguez

Informe final semestre de industria para optar al título de Ingeniero de Materiales

Asesora interna:

Carmiña Gartner Vargas. PhD. Ciencias Químicas.

Asesor externo:

Rodrigo Henao Zuluaga. Ing. Mecánico

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

Cita	Rodas Rodríguez [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] Rodas Rodríguez, “Desarrollo de una formulación de caucho natural con incorporación de residuos particulados como contribución al problema de la gestión de residuos en Empaquetaduras y Empaques S.A.”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2024.



Centro de Documentación de Ingeniería (CENDOI)

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

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

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

Este trabajo está dedicado a mi madre ya que gracias a ella puedo sentirme orgulloso de la persona que soy hoy en día.

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a:

Empaquetaduras y Empaques S.A por brindarme el espacio y las herramientas para realizar mi práctica profesional.

La profesora Carmiña Gartner Vargas por siempre mostrar su apoyo y compromiso en su acompañamiento a mi práctica profesional.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	11
ABSTRACT	12
I. INTRODUCCIÓN	13
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
III. JUSTIFICACIÓN	16
IV. OBJETIVOS	17
A. Objetivo general	17
B. Objetivos específicos	17
V. MARCO TEÓRICO	18
Problemática con la gestión de residuos de caucho.	18
Componentes de una formulación de caucho natural.	21
Base elastomérica	21
Cargas negras y blancas.	22
Plastificantes.	23
Antidegradantes.	24
Ayudas de proceso.	25
Sistemas de vulcanización para caucho natural (NR) [15].	26
VI. METODOLOGÍA	29
Identificación de los residuos de caucho.	29
Identificación y separación.	29
Conminución de los residuos de caucho.	29
Trituración.	29
Pulverización.	29

Análisis granulométrico del material particulado.	30
Diseño de formulaciones.	30
Identificación de los componentes de la formulación.	30
Incorporación del material particulado.	30
Evaluación de las propiedades y características de las pastas.	31
Determinación de la compresión set.	31
Determinación de la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación.	32
Determinación de la densidad.	32
Determinación de la resistencia a la abrasión.	33
Determinación de las variaciones en el comportamiento reológico.	33
Medidas de Fluidez.	34
Medidas de dureza.	34
Análisis morfológico.	35
VII. RESULTADOS Y ANÁLISIS	36
Identificación y separación de los residuos.	36
Procesos de conminución.	36
Diseño de la formulación de caucho natural.	38
Propiedades y características de las pastas desarrolladas.	39
Densidad de las formulaciones.	40
Resistencia a la abrasión.	41
Comportamiento reológico.	42
Dureza.	45
Medida de Fluidez en molde araña.	46
Compresión set.	47
Análisis morfológico.	49

Resistencia a la tracción y Elongación.	50
Análisis de costos.	53
Fabricación de piezas con las formulaciones desarrolladas.	54
IX. CONCLUSIONES	56
REFERENCIAS	58

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla [I]. Cantidades habituales de Azufre y acelerador</i>	<i>27</i>
<i>Tabla [II]. Ejemplo formulación NR</i>	<i>28</i>
<i>Tabla [III]. Cantidades del material de residuo particulado (MRP).</i>	<i>31</i>
<i>Tabla [IV]. Compuestos de la formulación.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla [V]. Densidades formulaciones.</i>	<i>40</i>
<i>Tabla [VI]. Resultados reometría.</i>	<i>43</i>
<i>Tabla [VII]. Resultados promedio del ensayo de tracción.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla [VIII]. M100, M200 y M300 de las formulaciones desarrolladas.</i>	<i>53</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura [1]. Consumo mundial de caucho [2].</i>	18
<i>Figura [2]. Estructura SBR y NR.</i>	21
<i>Figura [3]. Mecanismo de refuerzo del NH. a. Proceso de adsorción. b. Formación de enlaces covalentes. c. Distancia entre cadenas.</i>	22
<i>Figura [4]. Grado de refuerzo de cargas dentro de una formulación de caucho.</i>	23
<i>Figura [5]. Mecanismo de plastificación.</i>	24
<i>Figura [6]. a. Mecanismo de degradación. b. Antioxidante.</i>	24
<i>Figura [7]. Estructura 6 PPD.</i>	25
<i>Figura [8]. Agente peptizante.</i>	25
<i>Figura [9]. Agente de flujo.</i>	26
<i>Figura [10]. Inhibidor de la prevulcanización.</i>	26
<i>Figura [11]. Entrecruzamiento de las cadenas [Autoría propia].</i>	27
<i>Figura [12]. Disposición de canecas para la separación de residuos.</i>	29
<i>Figura [13]. Dispositivo para compresión set.</i>	31
<i>Figura [14]. Abrasímetro.</i>	33
<i>Figura [15]. Molde araña para medidas de fluidez.</i>	34
<i>Figura [16]. Durómetro shore A.</i>	35
<i>Figura [17]. Esquema resumen de la metodología.</i>	35
<i>Figura [18]. Conminución del material.</i>	37
<i>Figura [19]. Análisis granulométrico MRP.</i>	38
<i>Figura [20]. Resistencia a la abrasión.</i>	41
<i>Figura [21]. Prueba de abrasión. a. Desgaste 0 phr. b. Desgaste 40 y 60 phr.</i>	42
<i>Figura [22]. Curvas reológicas.</i>	42
<i>Figura [23]. Dureza.</i>	45
<i>Figura [24]. Medidas de fluidez en molde araña. a. 0 phr. b. 40 phr. c. 60 phr.</i>	46
<i>Figura [25]. Molde de transferencia.</i>	47
<i>Figura [26]. Compresión set.</i>	48
<i>Figura [27]. Compresión set.</i>	48
<i>Figura [28]. Morfología formulación 0 phr MRP-</i>	49

<i>Figura [29]. Morfología formulación 40 phr MRP-</i>	50
<i>Figura [30]. Morfología formulación 60 phr MRP.</i>	50
<i>Figura [31]. Curva esfuerzo vs deformación.</i>	51
<i>Figura [32]. Variaciones del módulo en función de la deformación.</i>	53
<i>Figura [33]. Reducción de costos materia prima.</i>	54
<i>Figura [34]. Productos con MRP. a. Corchos para bujes. b. Sellos para conducto metálicos.</i>	54
<i>Figura [35]. Defectos superficiales.</i>	55

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

NR	Caucho natural
SBR	Caucho de estireno butadieno
EPDM	Caucho etileno propileno dieno
NBR	Caucho nitrilo
CR	Caucho cloropreno
FKM	fluoroelastómero
NH	Negro de humo
MRP	Material de residuo particulado

RESUMEN

Este trabajo se centra en abordar el problema de la gestión de residuos elastoméricos en Empaquetaduras y Empaques S.A (E&E), una empresa colombiana especializada en la fabricación de productos de caucho. Dada la falta de alternativas de reciclaje para los residuos post-proceso, la empresa ha enfrentado desafíos en su manejo y almacenamiento. El objetivo principal es desarrollar una formulación de caucho natural que permita la incorporación de cantidades controladas de estos residuos. Se espera que este trabajo permita a E&E establecer la cantidad óptima de material de residuo particulado que puede incorporarse en sus formulaciones de caucho natural, de acuerdo con los requerimientos de la aplicación y la necesidad de los clientes. Además, se busca determinar cómo afecta la incorporación de estos residuos a las propiedades mecánicas y reológicas del caucho natural.

Palabras clave: Reciclaje, Residuos, Formulación, Incorporación, Material de residuo Particulado (MRP)

ABSTRACT

This paper focuses on addressing the problem of elastomeric waste management at Empaquetaduras y Empaques S.A (E&E), a Colombian company specialized in the manufacture of rubber products. Given the lack of recycling alternatives for post-process waste, the company has faced challenges in its handling and storage. The main objective is to develop a natural rubber formulation that allows the incorporation of controlled amounts of this waste. This work is expected to enable E&E to establish the optimal amount of particulate waste material that can be incorporated into its natural rubber formulations, according to application requirements and customer need. In addition, it seeks to determine how the incorporation of these residues affects the mechanical and rheological properties of natural rubber.

Key words: Recycling, Waste, Formulation, Incorporation, Particulate Waste Material (PWM)

I. INTRODUCCIÓN

Empaquetaduras y Empaques S.A (E&E) es una empresa colombiana fundada en 1975. Es líder en el desarrollo de proyectos de ingeniería con altos estándares de calidad para aquellas empresas que están en constante búsqueda de la mejora continua o procesos de expansión; provee soluciones integrales con alrededor de 35,000 productos divididos en dos líneas de negocio. Una de estas líneas se basa en la comercialización de suministro de equipos, insumos para mantenimiento industrial y elementos de protección personal; la segunda línea de negocio consiste en la producción de piezas especiales de plásticos, poliuretanos y de cauchos como etileno propileno dieno (EPDM), silicona, fluoroelastómeros (FKM), nitrilo (NBR), cloropreno (CR), estireno butadieno (SBR) y caucho natural (NR). Para procesar estos materiales se utilizan procesos de extrusión, inyección y prensado.

La empresa E&E actualmente tiene una alta demanda de productos base caucho como lo son oring, marcos, perfiles, empaques, sellos, entre muchos otros. La fabricación de estos productos, al igual que en la mayoría de las cadenas productivas, generan cantidades considerables de residuos, que según el tipo de industria pueden ser aprovechados como materias primas para otros procesos de fabricación dentro o fuera de las mismas organizaciones. También, dependiendo de la complejidad del material los residuos pueden ser incorporados en el mismo ciclo productivo. Todo lo contrario, ocurre cuando los residuos no son fácilmente recuperables debido a sus características físicas y/o químicas, lo cual dificulta una nueva aplicación o el reincorporarlos nuevamente al proceso de fabricación de piezas, tal como sucede con los residuos de caucho. Esta situación prácticamente ha obligado a E&E a disponer de amplias locaciones para almacenar los residuos que diariamente se van generando. Han tratado de encontrar algunas alternativas, buscando personas o empresas interesadas que trabajen con estos materiales; esto no ha sido una tarea fácil, dado que la cantidad de estos residuos supera la demanda que existe actualmente. Al no ser esta una solución completa, se deben buscar alternativas complementarias, como por ejemplo el reciclaje, incorporando estos residuos, previamente particulados, en las formulaciones de caucho. Esta posibilidad ha sido planteada y estudiada al interior de la empresa en años anteriores, pero no se han establecido los criterios y las características requeridas para estandarizar el proceso, con la finalidad de obtener formulaciones que permitan la incorporación de dichos residuos.

Explorar esta alternativa es de suma relevancia para los intereses de la empresa, pues constantemente E&E está tratando de fomentar una economía circular en todos sus procesos; por lo que este estudio pretende establecer un precedente en cuanto al desarrollo de una formulación de uno de los cauchos con mayor rotación en la empresa, con material de residuo incorporado. A partir de esto E&E buscará replicar este desarrollo a los diferentes cauchos manejados por la empresa, con la finalidad de estandarizar el proceso de incorporación de los residuos de caucho, en función de las propiedades y características que se pretendan en el producto final.

La metodología propuesta en este estudio, además de que permite establecer un proceso de reciclaje de algunos residuos, también pretende evaluar, de acuerdo con la cantidad de material de residuo incorporado, la variabilidad de las propiedades mecánicas y reológicas del caucho. Para ello, se establecen procesos de separación y selección de materiales, trituración, pulverización, homogenización, mezclado y evaluación. Este desarrollo debe complementar los criterios de selección de una determinada formulación que contenga material reciclado, en función de los requerimientos de la aplicación y las necesidades del cliente.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante los diferentes procesos productivos llevados a cabo dentro de la empresa E&E para la conformación de los productos base caucho, se genera una cantidad importante de residuos derivados de piezas no conformes, pastas pre vulcanizadas, rebabas, etc. Todo este flujo de material “inutilizable” se ha convertido en un problema para la empresa ya que no se ha establecido una alternativa para reciclar dichos residuos. Tampoco existe una alta demanda de este material por parte de terceros que lo utilicen como materia prima para fabricar otros productos, u ofrezcan alternativas de una disposición final de forma responsable, para que la empresa pueda darles salida a estos materiales e ir liberando espacios de almacenamiento que podrían ser aprovechados para otras necesidades, con el fin de que la empresa pueda alinearse con la postura global de una economía circular. Estos materiales derivados de los diferentes procesos de la empresa, no se pueden reincorporar fácilmente a la cadena productiva como materia prima de la base elastomérica, ya que durante su conformación están sometidos a procesos que son termodinámicamente irreversibles, por lo que conseguir que el caucho vulcanizado recupere su estado inicial es un proceso de alta complejidad. Una de las alternativas que surgen a esta problemática es lograr incorporar el material de residuo previamente particulado (MRP) en forma de carga a las pastas de caucho, en proporciones que garanticen los requerimientos establecidos para la aplicación final del producto, teniendo en cuenta consideraciones tan importantes como el tamaño de las partículas del material y su proporción dentro de la formulación del caucho [1]. Lograr reciclar estos materiales conseguiría principalmente que la empresa pueda darles un uso a los residuos generados durante sus procesos de producción, pero también se estarían abaratando los costos de algunos productos, logrando ingresar en un segmento del mercado que ha sido esquivo para la empresa, ya que esta ha dejado de ser competitiva en algunos sectores donde priman los bajos costos de algunos productos.

III. JUSTIFICACIÓN

Este desarrollo va ligado a la tendencia global de alcanzar una economía circular, en la cual se busca el mayor aprovechamiento de los residuos generados industrialmente. Empaquetaduras y Empaques es una empresa que constantemente busca alinearse con los requerimientos actuales, por lo que no es ajena a la problemática mundial sobre la gestión de residuos. Con este trabajo se pretende contribuir y sentar un precedente en la empresa respecto al aprovechamiento de los residuos post-proceso. Adicionalmente, al establecer una formulación de caucho que admita la incorporación de material de residuo, los costos asociados a las materias primas tendrán una disminución importante que le permitirán a la compañía ingresar a otros segmentos del mercado donde priman los bajos costos de los productos por encima de las características y propiedades del producto.

IV. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Desarrollar en Empaquetaduras y Empaques S.A. una formulación de caucho natural con incorporación de cantidades controladas de residuos post-proceso de este mismo caucho, como una alternativa de reciclaje.

B. Objetivos específicos

- Identificar que los residuos provenientes de los diferentes procesos de producción correspondan al caucho de interés.
- Procesar el material de residuo hasta obtener la granulometría necesaria para el proceso de incorporación.
- Diseñar las formulaciones de pastas que permitan la incorporación de cantidades controladas del material de residuo particulado.
- Evaluar comparativamente, respecto al material virgen, las propiedades físicas, mecánicas y reológicas de las pastas a las cuales se les agregó material de residuo particulado.

V. MARCO TEÓRICO

Problemática con la gestión de residuos de caucho.

El caucho es un material con propiedades y características únicas que lo convierten hasta el momento en un material irremplazable para determinadas aplicaciones; su producción anual es cerca de 30 millones de toneladas, de las cuales aproximadamente el 48% pertenece a caucho natural [2]. La **Figura [1]** muestra el consumo mundial de caucho natural y sintético a través de los años. Es importante resaltar que en el año 2021 la economía mundial se reactivó fuertemente después de la pandemia del COVID-19, por lo que se incrementó la producción de caucho sintético para suplir las necesidades acumuladas de industrias y consumidores.

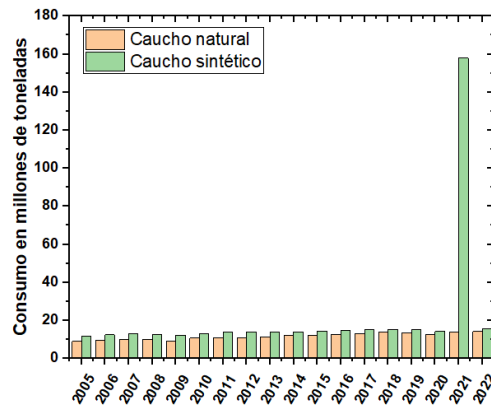


Figura [1]. Consumo mundial de caucho [2].

Estas cifras pueden ser alarmantes dada la dificultad que se tiene en la actualidad para reciclar este material, aunque se han desarrollado alternativas que no son completamente la solución, pero pueden ser parte de ella. Uno de los desarrollos más recientes apunta hacia la desvulcanización del caucho, por medio de la ruptura de las moléculas que entrecruzan las cadenas poliméricas. Esto lo han logrado gracias a sustancias químicas, que no son propiamente muy amigables con el medio ambiente, al efecto de la temperatura y al someter el material a una continua radiación de microondas [3] [4]. Estos estudios han demostrado que a partir de estos tratamientos se reduce considerablemente la densidad de entrecruzamiento.

El caucho natural es un recurso valioso, pero su uso generalizado en una variedad de aplicaciones conduce a grandes cantidades de desechos que deben gestionarse adecuadamente. La problemática del reciclaje de caucho natural presenta diversos desafíos:

Impacto ambiental: El caucho natural es biodegradable, pero puede tardar décadas en descomponerse completamente, lo que contribuye a la contaminación del suelo y del agua. Además, la quema de neumáticos de caucho libera gases tóxicos y contribuye a la contaminación del aire.

Uso de recursos naturales: La producción de caucho natural requiere grandes extensiones de tierra y recursos hídricos, lo cual tiene un impacto negativo en los ecosistemas y en la biodiversidad. El reciclaje eficiente del caucho natural puede reducir la demanda de nuevas materias primas y minimizar el consumo de los recursos naturales.

El proceso de reciclaje trae consigo una serie de grandes desafíos y consideraciones, como lo son la calidad de los productos que se fabriquen con material reciclado, ya que uno de los mayores desafíos en el reciclaje de caucho natural es garantizar que el producto reciclado cumpla con los estándares de calidad necesarios para su uso, ya que las propiedades mecánicas, como la resistencia, la flexibilidad y la durabilidad, pueden verse comprometidas, lo que limita la aplicabilidad del caucho reciclado en ciertos productos. Adicionalmente, la presencia de impurezas, como metales pesados y otros contaminantes también puede afectar la calidad del producto reciclado y su funcionalidad en aplicaciones sensibles. Por otro lado, la viabilidad económica del reciclaje de caucho natural es un factor determinante en su implementación a gran escala, pues costos asociados con la recolección, clasificación, transporte y procesamiento de los desechos de caucho pueden ser significativos. Además, la falta de incentivos económicos y políticas de apoyo pueden obstaculizar la inversión en tecnologías de reciclaje de caucho.

La falta de infraestructura adecuada para la recolección, transporte y procesamiento de los desechos de caucho puede limitar la eficacia y la eficiencia de los programas de reciclaje. Entonces, existe la necesidad de desarrollar sistemas de recolección y logística eficientes, así como instalaciones de reciclaje bien equipadas. Es de vital importancia mejorar la tasa de reciclaje y reducir la cantidad de caucho natural enviado a vertederos. Finalmente, otro de los grandes desafíos en este tema, es la concientización pública sobre la importancia del reciclaje de caucho en general y los beneficios ambientales asociados. Dicho esto, se hace necesario aumentar la educación y la sensibilización sobre la importancia del reciclaje de caucho, así como promover el uso de productos reciclados entre los consumidores y las empresas.

Existen tecnologías emergentes que tratan de mitigar esta problemática. Entre ellas está la pirolisis del caucho es un proceso termoquímico que descompone el material en ausencia de oxígeno, generando productos como aceites, gases y carbón. Esta tecnología ofrece una forma prometedora de reciclar caucho de manera más eficiente, con un potencial para producir combustibles líquidos y otros productos de valor añadido. También los procesos de catálisis en los cuales se aceleran y controlan las reacciones de descomposición del caucho han demostrado ser una alternativa prometedora, mejorando la eficiencia y selectividad de los procesos de reciclaje. Finalmente, el desarrollo de la nanotecnología ha contribuido al reciclaje del caucho natural, pues los nanomateriales pueden mejorar las propiedades y el rendimiento de los productos reciclados. Por ejemplo, la incorporación de nanopartículas en matrices de caucho reciclado puede aumentar su resistencia mecánica, durabilidad y resistencia al desgaste, ampliando así su abanico de aplicaciones [5] [6]. Los desarrollos más tradicionales que consisten en un reciclaje mecánico del caucho para obtener un material particulado que puede servir como agregado en mezclas de concreto, morteros y asfaltos [7] [8]. También, se han desarrollado materiales compuestos de matriz polimérica, por ejemplo, polipropileno/caucho reciclado para la fabricación de pedales y volantes de automóviles [9] [10]. De esta manera se han conseguido buenas propiedades mecánicas y excelentes sinergias entre los componentes de los materiales compuestos desarrollados. Adicionalmente, la industria del caucho ha optado por incorporar el material reciclado particulado dentro de las formulaciones con las que se fabrican algunos productos, basándose en estudios que tratan de determinar las variables más influyentes en el proceso, como lo son: la proporción del material reciclado en relación con el virgen y su granulometría. De acuerdo con la literatura se han establecido rangos de aceptación promedio de 0.420-0.250 mm para el tamaño de partícula y entre 10-50 partes por cada cien de caucho (parts per hundred rubber phr) [11] [1]; phr es una convención común en la industria para expresar la proporción de cada componente en una mezcla en relación con 100 partes del propio caucho base. Estos estudios han evaluado la variabilidad en cuanto a las propiedades mecánicas y reológicas de los materiales a los cuales se les agregó caucho reciclado; demostraron que existen diferencias que no necesariamente son proporcionales a la cantidad de material de residuo particulado (MRP) incorporado, es decir, las propiedades mecánicas en general, de una formulación que contenga una menor cantidad de material reciclado, no precisamente deben ser superiores al de una formulación que contenga un porcentaje mayor.

Fuera de la disminución del impacto ambiental el reciclaje mecánico del caucho presenta una serie de ventajas importantes respecto al caucho virgen [9]:

- El tiempo de proceso disminuye y la energía durante el mezclado de la formulación se reduce.
- El proceso de vulcanización se mejora y aumenta la resistencia al envejecimiento.
- El módulo elástico o la resistencia al hinchamiento por solventes pueden ser superiores a las del caucho virgen.
- Su costo puede llegar a ser menos de la mitad de lo que cuesta el caucho virgen.
- Las actividades de reciclaje generan oportunidades de emprendimiento y empleo; factores importantes para un país en vía de desarrollo.

Las características de cura del caucho también se ven afectadas por la incorporación del material reciclado; algunos estudios han demostrado que parámetros como el tiempo de Scorch y el t_{90} disminuyen con el aumento del material reciclado, mientras que la viscosidad y el torque mínimo incrementan [12].

Componentes de una formulación de caucho natural.

Base elastomérica

Usualmente el NR es mezclado con SBR, un copolímero sintético de estireno y butadieno, cuya unidad monomérica cuenta con un grupo fenilo que le aporta a la estructura mayor rigidez y resistencia mecánica. Por su parte el butadieno contribuye a la elasticidad y tenacidad. La combinación del SBR con caucho natural permite equilibrar las propiedades del material, ya que el NR, constituido principalmente por poliisopreno, no ofrece por sí solo los requerimientos necesarios para determinada aplicación. Además, ambos materiales poseen una cierta afinidad estructural, tal como se muestra en la **Figura [2]**, lo que facilita el proceso de entrecruzamiento de las cadenas.

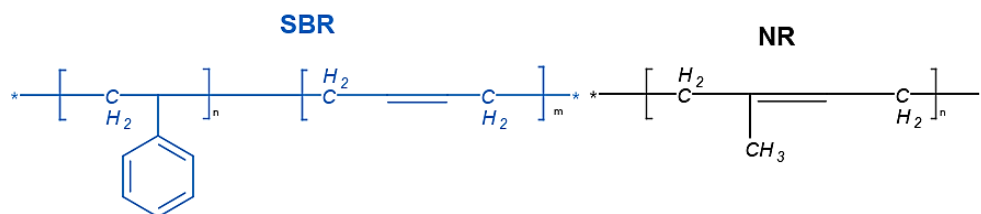


Figura [2]. Estructura SBR y NR.

Cargas negras y blancas.

Los negros de humo (NH) empleados en las formulaciones de caucho se clasifican en cargas reforzantes o semireforzantes de acuerdo con la capacidad de refuerzo que este tenga. Esto está directamente relacionado con el tamaño de partícula, es decir, con el área superficial del material. El mecanismo por el cual el negro de humo refuerza la estructura del caucho es complejo, ya que durante el proceso de fabricación intervienen múltiples reacciones derivadas de las diferentes interacciones entre todos los componentes de una formulación. Sin embargo, publicaciones recientes han discutido como el negro de humo interactúa con las cadenas poliméricas del caucho [13] [14]. Es ampliamente aceptado que, en elastómeros como polibutadieno, EPDM, butilo, SBR y NR, sus cadenas son adsorbidas por la superficie de las partículas del NH, tal como muestra la **Figura [3-a]**. Durante el proceso de mezclado del caucho se pueden formar radicales libres debido a un rompimiento de las cadenas por la alta tasa de cizalla al que se somete el material; estos radicales libres pueden reaccionar con la estructura del NC para formar enlaces covalentes, tal como muestra la **Figura [3-b]**, aunque muy probablemente estos puntos de enlace son menos extensos que los sitios de adsorción.

Las partículas de NH presentan menor área superficial cuando tienen menor tamaño. Entonces, cargas semireforzantes como las series 500, 600 y 900 tienen un mayor efecto en apantallar los puntos de entrecruzamiento entre las cadenas, es decir, aumentan la distancia promedio entre los enlaces, esto les confiere una mayor movilidad a las cadenas y en consecuencia un menor efecto reforzante. La **Figura [3-c]** esquematiza este fenómeno.

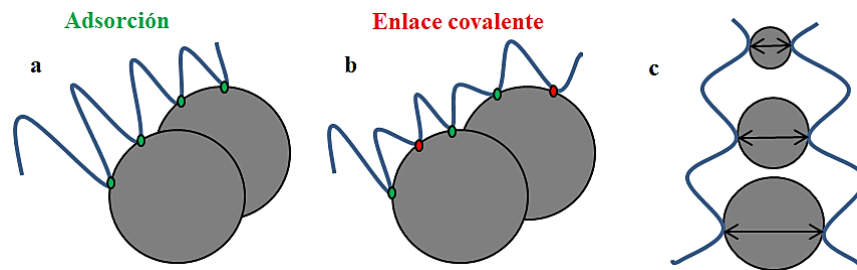


Figura [3]. Mecanismo de refuerzo del NH. **a.** Proceso de adsorción. **b.** Formación de enlaces covalentes. **c.** Distancia entre cadenas.

El caolín y el óxido de calcio son cargas blancas que se incorporan en una formulación de caucho. Por su parte el caolín es una arcilla con alto contenido de aluminosilicatos que usualmente es utilizado como material de relleno, sin un incremento significativo en las propiedades mecánicas

del material respecto a una carga reforzante como el NH. Aunque propiedades como la resistencia a la abrasión pueden verse mejoradas, pero depende mucho del tamaño de partícula, de la cantidad adicionada y de la distribución del material dentro del caucho. Por otro lado, el óxido de calcio es un desecante que ayuda a eliminar el contenido de humedad en el caucho, la cual es en gran medida la responsable de la presencia de poros en piezas conformadas. La **Figura [4-c]** ilustra la capacidad de refuerzo de algunas cargas en función del tamaño de partícula.

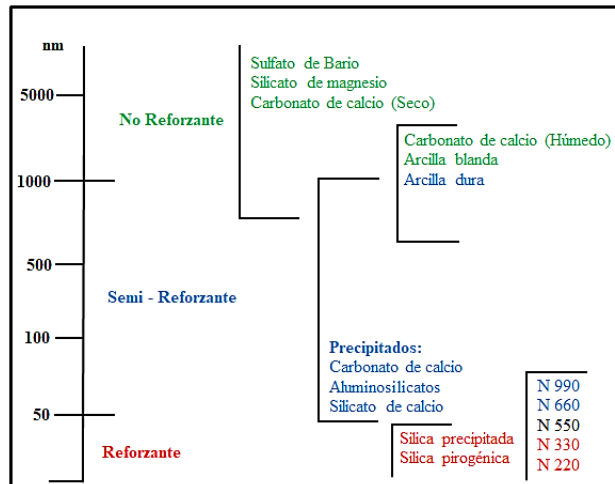


Figura [4]. Grado de refuerzo de cargas dentro de una formulación de caucho.

Plastificantes.

Los aceites son parte fundamental dentro de una formulación de caucho ya que permiten la plastificación del material durante el procesamiento; además, indirectamente regulan la dureza del material. Los aceites son moléculas orgánicas que se insertan entre las cadenas poliméricas del caucho, aumentando la distancia entre ellas. Esto disminuye la fuerza de atracción entre las cadenas, lo que aumenta la fluidez del material, facilita la mezcla de los ingredientes y mejora la dispersión de las cargas. El mecanismo de plastificación se muestra en la **Figura [5]**. El tipo de aceite debe ser seleccionado de acuerdo con la afinidad que este tenga con el caucho, es decir, con qué facilidad interactúa con las cadenas del material elastomérico. Esta capacidad está relacionada con la polaridad, tanto del aceite como del caucho. Dada la baja polaridad del NR se suele utilizar aceite parafínico para la plastificación del material, ya que son moléculas lineales o poco ramificadas de alcanos con nula polaridad.

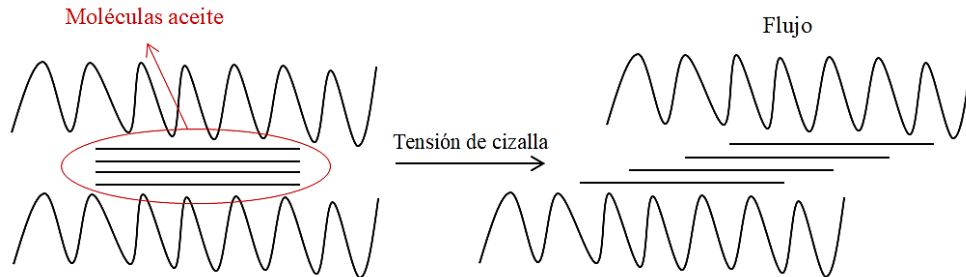


Figura [5]. Mecanismo de plastificación.

Antidegradantes.

Los antioxidantes y antiozonantes tienen la función de prevenir que las propiedades del material cambien durante el procesamiento y en su ciclo de vida útil, impidiendo las reacciones del oxígeno (O_2) y el ozono (O_3) con las moléculas del caucho. Los antioxidantes controlan la formación de radicales libres derivados del rompimiento de las cadenas, es decir, átomos de carbono con un electrón desapareado. Los radicales libres de carbono reaccionan con el oxígeno para formar radicales peróxido; estos abstraen hidrógenos de las cadenas del caucho para formar hidroperóxidos y generar radicales de carbono adicionales que continúan con el ciclo. Simultáneamente, el hidroperóxido se descompone en dos oxi radicales que aceleran el proceso de oxidación. La **Figura [6]** ilustra el proceso de oxidación junto con la estructura del antioxidante empleado por E&E.

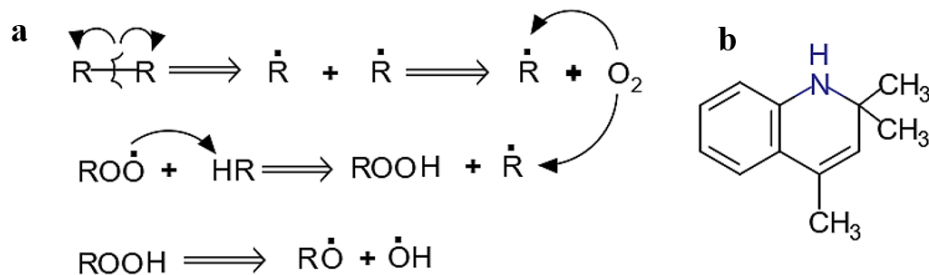


Figura [6]. a. Mecanismo de degradación. **b.** Antioxidante.

Los cauchos que tienen un alto contenido de insaturaciones como el NR y SBR son susceptibles a reacciones con el O_3 . A diferencia de los procesos de oxidación, estas reacciones tienden a ser netamente superficiales, por lo cual los productos antiozonantes tienen la habilidad de migrar hacia la superficie del caucho para formar una película de protección sobre este y evitar la degradación. Unas de las sustancias más utilizadas como antiozonantes es el N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (6 PPD), cuya estructura se muestra en la **Figura [7]**. Es importante mencionar que

la adición de antiozonantes dentro de una formulación depende en gran medida de la aplicación final del material, así que en muchos casos se suele prescindir de este aditivo para no sobrecostear innecesariamente el producto.

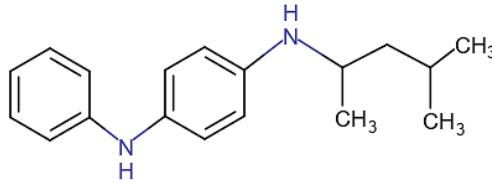


Figura [7]. Estructura 6 PPD.

Esta explicación puede parecer netamente teórica, pero realmente tiene la intención de justificar la elección de cada uno de los componentes de la formulación, y que no se entienda como una selección arbitraria, pues cada uno de los elementos seleccionados cumple una función específica dentro del compuesto.

Ayudas de proceso.

En la actualidad existen innumerables productos químicos, tanto naturales como sintéticos que se adicionan dentro del caucho para mejorar determinada característica. Estos productos cubren un amplio espectro de las necesidades que se tienen durante todo el proceso de fabricación del material, es decir, están presentes en las etapas de mezclado, conformado y curado. Para el diseño de la formulación con adición de MRP, se contemplan las siguientes ayudas de proceso.

Struktol A-86: Esta sustancia, cuya estructura se muestra en la **Figura [8]** es un agente peptizante que facilita la incorporación y dispersión de cargas y otros ingredientes del compuesto elastomérico.

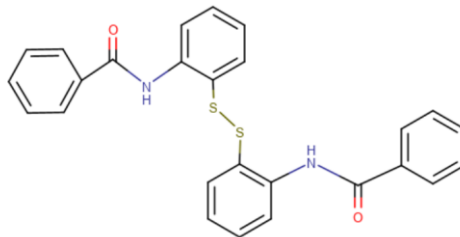


Figura [8]. Agente peptizante.

Struktol WB 16: Es una mezcla de jabones de calcio y amidas de ácidos grasos saturados de cadena larga, tal como muestra la **Figura [9]**, que mejoran las propiedades de flujo del caucho. Este efecto es atribuido a una reducción considerable de la viscosidad (fricción interna).

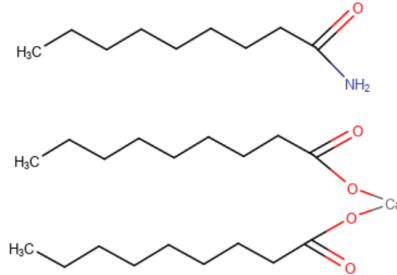


Figura [9]. Agente de flujo.

Struktol ZB 47: Es una formulación especial de jabón de zinc que ofrece estabilidad térmica, resistencia a la reversión y mejora las propiedades dinámicas en compuestos de cauchos naturales que contiene rellenos minerales.

Struktol 40 MS: Son mezclas de resinas de hidrocarburos aromáticos oscuras que presentan una muy buena compatibilidad con la mayoría de los elastómeros convencionales, tales como SBR y NR. Son usados en mezclas de elastómeros para mejorar la homogeneidad, ya que facilita significativamente el mezclado de cauchos con diferentes polaridades y/o viscosidades.

Santogard PVI: La función de este aditivo es inhibir la prevulcanización del caucho durante el proceso de mezcla, almacenamiento y procesamiento, ayudando a mantener el compuesto en un estado manejable. La **Figura [10]** muestra la estructura molecular de este compuesto.

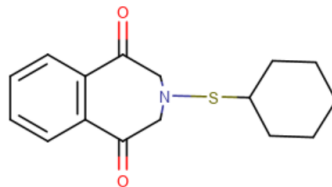


Figura [10]. Inhibidor de la prevulcanización.

Sistemas de vulcanización para caucho natural (NR) [15].

La vulcanización transforma el caucho de un polímero lineal en una red tridimensional por entrecruzamiento de las cadenas poliméricas; debido a esto la resiliencia, rigidez y resistencia a la fluencia aumentan considerablemente. El caucho natural es usualmente vulcanizado con azufre y

aceleradores orgánicos. La química de este proceso es compleja y las propiedades físicas obtenidas dependen del tipo de entrecruzamiento formado y la extensión de la cadena principal. Estos enlaces entre cadenas pueden ser mono-di-tri o polisulfídico y están determinados por el sistema de vulcanización, el tiempo de cura y la temperatura.

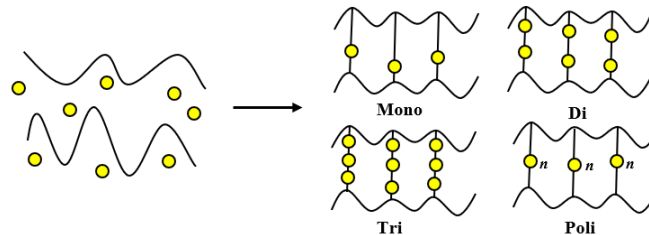


Figura [11]. Entrecruzamiento de las cadenas [Autoría propia].

Los activadores y aceleradores orgánicos son usados en sistemas de vulcanización con azufre. Los activadores, usualmente óxido de zinc y ácido esteárico, incrementan el número de enlaces de entrecruzamiento y la rigidez. La relación azufre/acelerador es particularmente importante para determinar el tipo de enlace de entrecruzamiento. Altos niveles de azufre, por ejemplo, 2-3,5 phr, y bajos niveles de acelerador, típicamente 0,3-1 phr, son llamados sistemas convencionales.

Tabla [I]. Cantidades habituales de Azufre y acelerador [13].

Azufre (phr)	Acelerador (phr)	Características
Alto: 2-3,5	Bajo: 0,3-1	Llamado sistema convencional. Promueve la formación de enlaces del tipo polisulfídico y modificación en las cadenas poliméricas.
Bajo: 0,25-0,7	Alto: 2,5-5	Sistema llamado vulcanización eficiente (EV). Promueve la formación de enlaces del tipo monosulfídicos y mucho menos modificaciones en las cadenas
Intermedio 1-2	Intermedio: 1-2,5	Sistema llamado semi-EV. Ofrece características intermedias entre Alto y bajo contenido de azufre.

Las propiedades físicas que ofrecen entrecruzamientos del tipo polisulfídico son generalmente buena resistencia a la tracción, al desgarro y a la fatiga. Sin embargo, son susceptibles a reversión y al envejecimiento oxidativo. Para mejorar esta última propiedad, el caucho debe ser protegido por una combinación de hidroperóxido, por ejemplo, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (MBI) y N'-fenil-N'-metil-N-dibutileno-1,2-etenilenglicol (ZMBI), con un poderoso antioxidante como 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina (TMQ). Por su parte, la formación de enlaces del tipo

monosulfídicos son menos propensos a presentar reversión y envejecimiento oxidativo, pero sus prestaciones mecánicas son más reducidas.

Los aceleradores para el caucho natural son tiazoles y sulfonamidas, que por lo general no son tan eficientes cuando se usan solos; por esta razón se mezclan con un acelerador secundario para elevar las tasas de cura, como por ejemplo difenilguanidina (DPG), tetrametiltiuramono (TMTM), tetrametileno-tetrasulfurodisulfuro (TMTD) y zinc dimetilditiocarbonato (ZDMC). Además del azufre, el activador y los acelerantes, una formulación de caucho natural lleva otros elementos que aportan diferentes características, ya sea durante el procesamiento o en el producto final. Entre ellos tenemos los retardantes o inhibidores, plastificantes, agentes absorbentes de humedad y cargas tanto reforzantes como no reforzantes.

El negro de humo es considerado como un material reforzante; existen varias referencias en el mercado, tales como Negro de Humo 220, 330, 550, 660 y 990; cada una de estas referencias le confiere al producto final diferentes propiedades. La elección de una u otra va ligada a las prestaciones finales que se deseen y al método de procesamiento. La **Tabla [2]** muestra una formulación típica de caucho natural en la que se especifica la proporción de cada uno de sus componentes.

Tabla [III]. Ejemplo formulación NR [15].

Formulación Caucho Natural phr	
NR	100
Negro de humo 330	45
Aceite aromático	4
Óxido de zinc	5
Ácido esteárico	2
Antidegradante, HPPD	2
Azufre	0,35
MBS	1,4
TMTD	0,4

VI. METODOLOGÍA

Identificación de los residuos de caucho.

Identificación y separación.

Para esta primera etapa es importante lograr identificar y separar los residuos que correspondan a caucho natural, ya que la empresa no tiene un sistema establecido de separación de los residuos, es decir, todos los materiales son mezclados indiferentemente de su composición. Por esta razón, se planteó un proceso de separación de los residuos de caucho, utilizando canecas previamente marcadas, tal como lo muestra la **Figura [12]**. Esto combinado con un protocolo de identificación de cauchos establecido por la empresa garantizó una separación correcta de los materiales. Adicionalmente, es importante mencionar que se trabajó en un proceso de concientización de los empleados para que separen selectivamente los residuos.



Figura [12]. Disposición de canecas para la separación de residuos.

Conminución de los residuos de caucho.

Trituración.

Después de haber seleccionado el material de interés dentro de todos los residuos existentes y como primera etapa del proceso de conminución de los residuos de caucho natural, este se sometió a un proceso de trituración para obtener un material particulado que pueda ser llevado fácilmente a un proceso de pulverización. El equipo utilizado para llevar a cabo este proceso es una trituradora marca JIN SUI modelo JSGE-400 del 2013.

Pulverización.

El tamaño de partícula del material de residuo es fundamental para lograr una buena dispersión dentro de la mezcla de caucho y no afectar tan drásticamente las propiedades y características de este. Adicionalmente, también le facilita al operario el proceso de mezclado del material

particulado con los demás componentes de la formulación; por esta razón, fue necesario llevar los residuos de caucho natural previamente triturados, a un tamaño de partícula mucho más fino, esto se consiguió mediante un proceso de pulverización. El equipo que se planteó inicialmente para llevar a cabo este proceso fue una pulverizadora de discos abrasivos marca JIN SUI modelo JS-450, pero dado que este se encuentra fuera de uso, se buscó una empresa externa para contratar el servicio.

Análisis granulométrico del material particulado.

Este análisis se llevó a cabo para establecer y validar el rango del tamaño de partícula del material particulado con el cual se trabajó; también permitió identificar un parámetro importante para este proceso como lo es el tamaño de partícula más representativo del material pulverizado; se contemplaron tamices desde malla 16 hasta 60. Este análisis está estandarizado bajo la norma ASTM D422-63 [16].

Diseño de formulaciones.

Identificación de los componentes de la formulación.

Se establecieron los componentes y las proporciones en phr de la formulación de caucho natural con la que trabaja la empresa E&E, así como la funcionalidad que cumple cada insumo dentro de la mezcla. Esta fue la formulación base para la incorporación de las diferentes cantidades del material de residuo particulado.

Incorporación del material particulado.

Al establecer una formulación de caucho natural que cumplió con los estándares básicos de la empresa E&E, se incorporaron a estas cantidades controladas del material particulado, desde 0 a 60 phr, distribuidos de la siguiente forma:

Tabla [III]. Cantidades del material de residuo particulado (MRP).

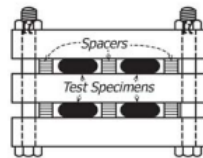
Formulaciones (phr)			
	F_1	F_2	F_3
Base NR	100	100	100
MRP	0	40	60

Los demás componentes de la formulación, al igual que la base del caucho natural virgen, fueron constantes, esto con el objetivo de establecer las variaciones en cuanto a las características y propiedades atribuidas únicamente al contenido del material de residuo particulado.

Evaluación de las propiedades y características de las pastas.

Determinación de la compresión set.

Este ensayo tuvo la finalidad de evaluar, en función del contenido de MRP la capacidad del caucho de recuperar su forma y dimensiones originales después de ser sometido a una deformación constante durante un período de tiempo y a una temperatura determinada. La **Figura [13]** muestra el dispositivo usado para este proceso. Los resultados de este ensayo son críticos en aplicaciones donde la recuperación de la forma del material es esencial, como en sellos, juntas tóricas y otros componentes. La prueba se realizó bajo la norma ASTM D395-18 [17].

**Figura [13].** Dispositivo para compresión set.

La compresión set expresada como porcentaje, puede ser calculada de la siguiente forma:

$$C = \left(\frac{t_0 - t_i}{t_0} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación [1]}$$

Donde,

C: Compresión set [%].

t_0 : Espesor original de la probeta [mm].

t_i : Espesor final de la probeta [mm].

Determinación de la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación.

Este ensayo permitió identificar en función del contenido de MRP la capacidad del caucho para soportar cargas axiales y la de elongarse antes de romperse. Estas propiedades son fundamentales en aplicaciones donde el caucho debe estirarse o soportar fuerzas de tracción, como en perfiles, juntas tóricas, mangueras, y muchos otros productos. La prueba se realizó bajo la norma ASTM D412-16 [18]; esta permitió calcular el esfuerzo máximo de tracción que soportó el material y el porcentaje máximo de elongación. Este ensayo se llevó a cabo en una máquina de ensayos universales marca Jinan Hensgrand Instrument modelo WDW-5.

$$\sigma_{max} = \frac{F_{ruptura}}{A} \quad \text{Ecuación [2]}$$

Donde,

σ_{max} : Esfuerzo máximo de tracción [MPa].

$F_{ruptura}$: Fuerza máxima de tracción [N].

A: Área transversal de la probeta [mm²].

$$\% E = \left(\frac{L_f - L_0}{L_0} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación [3]}$$

Donde,

$\% E$: Porcentaje de elongación [%].

L_f : Longitud de la sección calibrada al momento del fallo [mm].

L_0 : Longitud calibrada [mm].

Determinación de la densidad.

Este ensayo permitió evaluar la variación de la densidad en el caucho natural en función del contenido de MRP, este se hizo bajo la norma ASTM D792-20 [19], la cual relaciona la masa de una probeta tanto en aire como en algún fluido; típicamente para materiales poliméricos se suele usar alcohol isopropílico o según la densidad esperada, se puede utilizar agua. Este ensayo se realizó con una balanza marca Electronic Balance tipo MD-100 modelo 013312, equipada con un kit para medir densidad.

$$\rho_{caucho} = \frac{m_{aire}}{m_{fluido}} \rho_{fluido} \quad \text{Ecuación [4]}$$

Donde,

ρ_{caucho} : Densidad del caucho [g/cm³].

m_{aire} : Masa en aire [g].

m_{fluido} : Masa en fluido [g].

ρ_{fluido} : Densidad del fluido [g/cm³].

Determinación de la resistencia a la abrasión.

Este ensayo consistió en desplazar una probeta sobre una superficie altamente abrasiva, la cual se encuentra sobre un tambor giratorio, tal como muestra la **Figura [14]**. Este ensayo evaluó la variación de la resistencia al desgaste de las pastas en función de MRP adicionado. Sus resultados dan información sobre la durabilidad de los productos cuando están sometidos a fuerzas de fricción. Dicho procedimiento se trabajó bajo la norma ASTM D5963-22 [20], la cual permitió calcular la pérdida de material expresada en unidad de volumen.

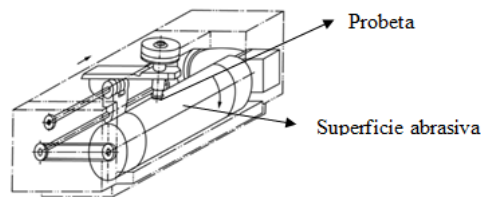


Figura [14]. Abrasímetro.

$$A = \left(\frac{m_0 - m_f}{\rho_{caucho}} \right) \times 1000 \quad \text{Ecuación [5]}$$

Donde,

A : Pérdida en volumen del material [mm³].

m_0 : Masa inicial de la probeta [g].

m_f : Masa final de la probeta [g].

ρ_{caucho} : Densidad del caucho [g/cm³].

Determinación de las variaciones en el comportamiento reológico.

Este ensayo implicó la aplicación de una tensión mecánica oscilatoria sobre una muestra de caucho a una temperatura determinada, registrando el torque aplicado en función del tiempo. Con este ensayo se identificaron las variaciones que presentan las pastas de caucho natural con las diferentes proporciones de MRP adicionado, en relación con los parámetros de vulcanización como tiempo,

temperatura, torque máximo, tiempo de Scorch y la proporción entre la componente elástica y viscosa del material. Este procedimiento se realizó bajo la norma ASTM D2084-19 [21]. El equipo utilizado para este procedimiento fue Mini Tester Moving Die Rheometer marca Prescott Instruments.

$$\tan \delta = \frac{S''}{S'} \quad \text{Ecuación [6]}$$

Donde,

S'' : Componente viscosa.

S' : Componente elástica.

Medidas de Fluidéz.

Las variaciones de la fluidez del caucho natural en función del contenido de MRP fueron evaluadas en molde araña, un dispositivo de tres piezas que permitió identificar de acuerdo con el punto de flujo, con qué facilidad el material puede ser distribuido homogéneamente por toda la cavidad. Este procedimiento no está estandarizado bajo alguna norma ASTM y sus resultados pueden ser netamente cualitativos. Este equipo no es propiedad intelectual de la empresa, pero está fabricado por esta y se muestra en la **Figura [15]**.

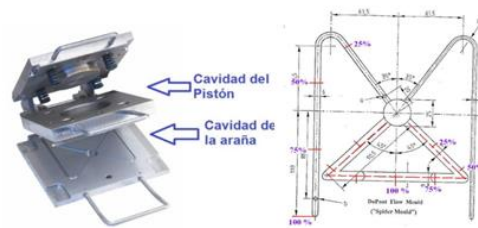


Figura [15]. Molde araña para medidas de fluidez.

Medidas de dureza.

Se evaluó la dureza en función de la cantidad de MRP agregado a las diferentes formulaciones de caucho. Esta variable se mide en escala de dureza shore A, hace uso de un durómetro marca PTC Instruments de referencia 306L, tal como muestra la **Figura [16]**. Este ensayo está estandarizado bajo la norma ASTM D2240-15 [22].



Figura [16]. Durómetro shore A.

Análisis morfológico.

Se evaluó la morfología del MRP en el material compuesto para determinar características como adherencia y homogeneidad. Este estudio se llevó a cabo por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La **Figura [17]** resume secuencialmente como está planteada la metodología y los procedimientos que intervienen en cada una de las etapas, de acuerdo con las actividades anteriormente descritas. Es importante explicar que en el caso de que las características de los productos fabricados con MRP no cumplan con las expectativas o sean productos no conformes dado por alguna dimensión desajustada, algún tipo de defecto o no satisfagan los requerimientos mecánicos o estéticos, podrán ser reincorporados nuevamente a un ciclo de conminución y formulación, siempre y cuando se analice previamente la trazabilidad del MRP incorporado. Aunque no es el alcance del trabajo establecer un ciclo de vida útil o un número de veces que un material puede ser particulado y reincorporado nuevamente, si es un tema a trabajar dentro del proyecto global de reutilización de materiales de la empresa E&E.

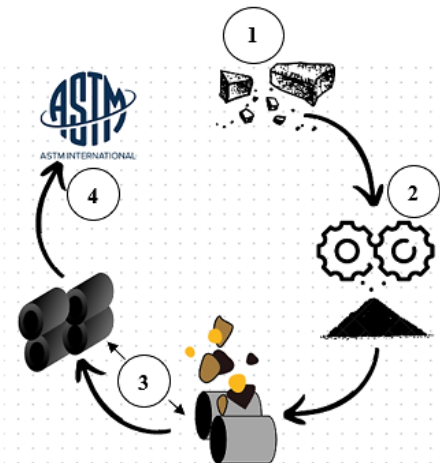


Figura [17]. Esquema resumen de la metodología.

VII. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Identificación y separación de los residuos.

Inicialmente el proceso de separación de los residuos generados en la empresa fue bastante complejo, ya que es difícil lograr que los colaboradores interioricen esta cultura y sientan que es una labor cotidiana que hace parte de sus actividades diarias; la dificultad de este proceso radica en que las tareas que estos desarrollan no les permite tener mucho tiempo para llevar a cabo un proceso de separación concientizado, es mucho más fácil disponer indiscriminadamente los residuos en un mismo recipiente. Con el paso del tiempo y con la ayuda de pequeñas socializaciones se lograron notar mejoras en el tema, pero sin llegar a construir un proceso de separación y clasificación totalmente eficiente. Los esfuerzos que se hicieron al respecto permitieron clasificar y separar el material necesario para llevar a cabo este desarrollo. De igual forma la tarea de concientizar y construir una cultura que permita la clasificación y separación de residuos, es un proceso largo y constante que debe seguir desarrollándose al interior de la empresa.

Procesos de conminución.

Después de haber seleccionado el material de interés dentro de todos los residuos existentes, este fue triturado para facilitar el proceso de pulverización, tal como lo muestra la **Figura [18-a]**. El proceso de pulverización del caucho fue un servicio prestado por una empresa externa, la cual utilizó un equipo similar al mencionado en la metodología. De esto se obtuvo un material más particulado, tal como lo muestra la **Figura [18-b]**, donde se puede notar que la morfología de las partículas no es muy uniforme, pues no son en la mayoría de los casos, partículas con un alto grado de esfericidad, su morfología tiende a ser mucho más angular. Esto se debe a la mecánica del proceso de pulverización, ya que el equipo no funciona con algún tipo de cuchilla, el proceso consiste en generar un desgaste en el material gracias a un par de discos abrasivos que van consolidando el material particulado.

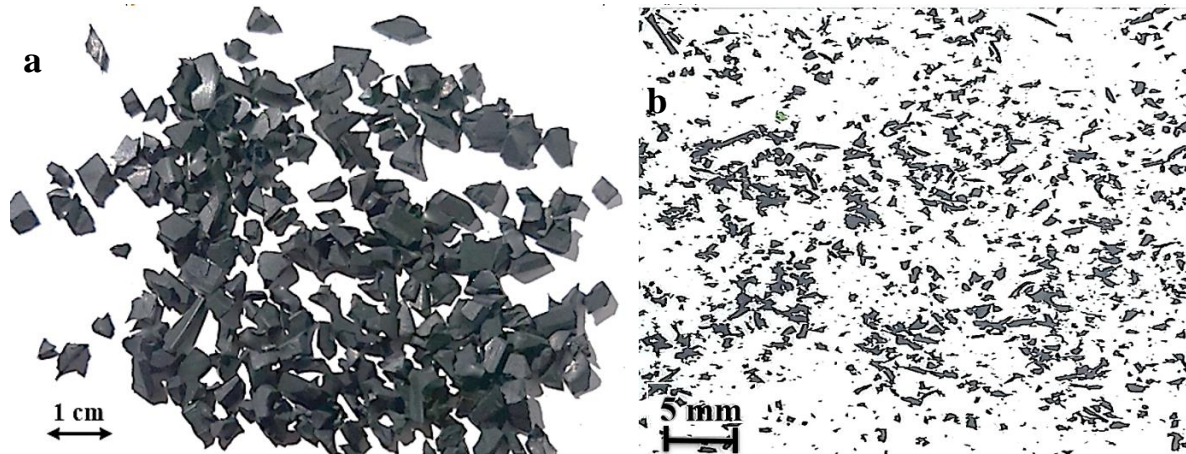


Figura [18]. Conminución del material. a. Proceso de trituración. b. Proceso de pulverización.

Dado que este material pulverizado es el que entra a formar parte de la formulación de caucho natural, se llevó a cabo un análisis granulométrico para establecer cuál es la distribución de tamaños del MRP; para esto se utilizó el método del tamiz con las siguientes mallas: 16, 20, 28, 35, 40, 60. Adicionalmente, es importante identificar si existe un tamaño de partícula que sea representativo de todo el material y si la distribución de tamaños es amplia o estrecha.

La *Figura [19-a]* muestra el resultado del análisis granulométrico del MRP, se puede observar que la curva se ajusta a una distribución normal de tamaños de partícula, donde la abertura promedio que más retiene material es de aproximadamente 0,70 mm, este valor puede ser considerado como la moda estadística de los datos, es decir, es el tamaño de partícula que representa un porcentaje importante del MRP, alrededor del 35%. Sin embargo, entre 0,43 y 0,50 mm, que es un intervalo relativamente ajustado, se concentra aproximadamente el 40% del material, incluso en la *Figura [19-a]* puede notarse una especie de hombro cerca a estos puntos, lo cual sugiere que existe otro tamaño promedio de partícula representativo del MRP, este tamaño es aproximadamente 0,46 mm. Este resultado es coherente con el d_{80} calculado en la *Figura [19-b]*, ya que al menos el 80% del material tiene un tamaño de partícula inferior a 0,91 mm y efectivamente tal como se mencionó anteriormente tenemos dos tamaños promedio representativos, 0,46 y 0,7 mm, que entre los dos suman aproximadamente el 75% del MRP.

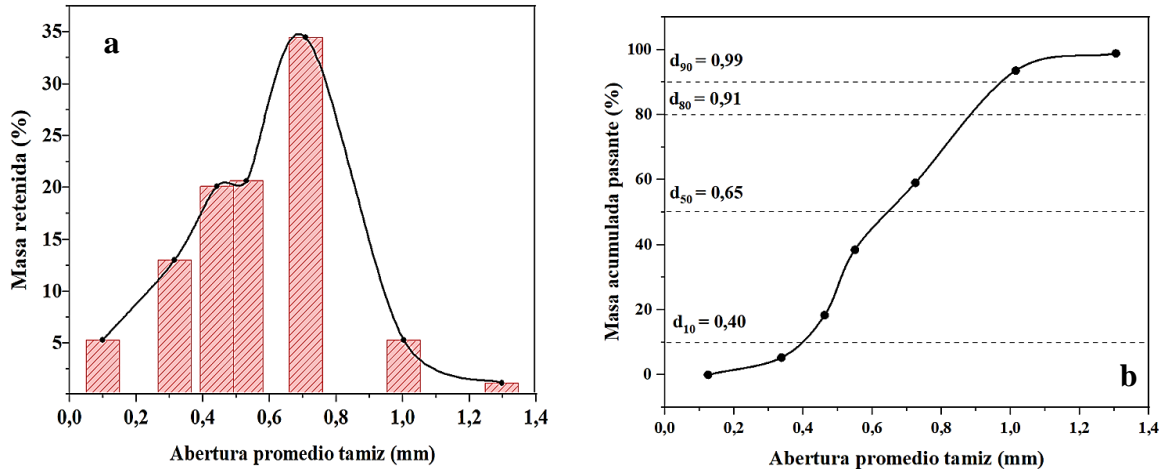


Figura [19]. Análisis granulométrico MRP.

Para identificar si la distribución granulométrica es amplia o estrecha, es necesario hacer uso de la definición de SPAN y de los resultados mostrados en la *Figura [19-b]*.

$$SPAN = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad \text{Ecuación}[6]$$

Si $SPAN > 1$ la distribución granulométrica es amplia.

Si $SPAN < 1$ la distribución granulométrica es estrecha.

$$SPAN = \frac{0,99 - 0,40}{0,65}$$

$$SPAN = 0,91$$

De acuerdo con estos resultados se puede afirmar que la distribución granulométrica del material es estrecha, donde la mayor concentración del tamaño promedio de partícula del material se encuentra en un margen de 0,10 y 0,46 mm, que es un intervalo en el que se ha evidenciado que las partículas inducen menos defectos en el material, por lo que se espera que al desarrollar los materiales compuestos con incorporación del MRP las propiedades mecánicas no se vean muy afectadas.

Diseño de la formulación de caucho natural.

Teniendo en cuenta toda la información descrita sobre la formulación de caucho natural y los futuros requerimientos de los productos a fabricar el material, la *Tabla [IV]* muestra el listado de compuestos que constituyen la base de la formulación de caucho natural. Es importante mencionar que las formulaciones planteadas tienen como única variable el contenido de MRP, los demás

componentes y sus phr permanecen constantes. Aunque sus proporciones en peso si cambian en función del contenido del material particulado.

Tabla [IV]. *Compuestos de la formulación.*

Compuesto/Codificación interna	
Base elastomérica	E-59
	E-64
Pulverizado	E-72
Aceite	P-05
Cargas	C-14
	C-04
Ayudas de proceso	H-01
	H-17
	H-12
	H-18
	H-21
Activadores	H-34
	A-02
Activadores	A-06
	Antioxidante
Sistema de vulcanización	H-24
	AC-13
	AC-06

Propiedades y características de las pastas desarrolladas.

Inicialmente se evaluaron las propiedades mecánicas de la formulación con 40 phr de MRP, la cual fue en un principio la mezcla con mayor contenido del material reciclado. Contrastando las propiedades mecánicas de esta formulación respecto al material sin incorporación de residuo particulado, se encontró que las características eran bastante similares, por lo que se decidió no evaluar formulaciones con cantidades inferiores de MRP, ya que en términos de aprovechamiento de materiales y de costos es preferible acotar el problema sobre un límite superior. Dicho esto, los resultados que se mostraran a continuación son referentes a mezclas con 0, 40 y 60 phr (aprox. 15% y 20 % en peso respectivamente) de MRP dentro de la formulación base de caucho natural mostrada en la **Tabla [IV]**. Adicionalmente, es importante mencionar que las probetas desarrolladas para

cada uno de los ensayos fueron procesadas por prensado a 140°C, que es la temperatura de trabajo que se suele usar en los procesos de fabricación de este material en E&E.

Densidad de las formulaciones.

Uno de los puntos críticos de este tipo de desarrollos se centra en la variación de la densidad de los materiales desarrollados, especialmente cuando el modelo de negocio de una empresa como E&E se basa en la cotización de precios a partir de cálculos que relacionan la densidad del material. A pesar de que determinada pieza tenga un volumen fijo, las cotizaciones a los clientes no se hacen a partir del volumen del producto, el precio, entre muchos otros factores, se cuantifica por la masa que se gasta cada una de las piezas a fabricar; así pues, si la densidad del material cambia en función del contenido de MRP se deben tener en cuenta ciertas consideraciones al momento de cotizar el precio de determinado producto, principalmente en producciones a gran escala donde pequeñas variaciones en la densidad influyen sustancialmente en el consumo total del material. En la **Tabla [V]** se puede observar que las densidades de los materiales compuestos desarrollados no cambian significativamente en función del contenido del MRP, por lo que independientemente de cual sea la formulación con la que se fabrique determinada pieza, esta debe contener aproximadamente el mismo contenido de material.

Considerando que la densidad del MRP y de la matriz son las mismas, este resultado sugiere que el contenido de defectos en el material no aumenta con la incorporación del MRP, pues si la concentración de poros, vacíos o grietas fuese superior respecto a la formulación base, la densidad tendría que ser menor. Esto se debe a que el material particulado incorporado en la formulación cuenta con un tamaño promedio de partícula apropiado para el proceso.

Tabla [V]. Densidades formulaciones.

Densidad [g/cm ³]		
0 phr	40 phr	60 phr
1,23 ± 0,00	1,22 ± 0,00	1,21 ± 0,01

Resistencia a la abrasión.

La **Figura [20]** muestra la resistencia a la abrasión expresa como pérdida en volumen, donde se plasma el comportamiento tribológico del material bajo unas condiciones de desgaste bastante agresivas, que exceden el nivel de abrasión de las aplicaciones finales más comunes, pero es una forma útil de establecer comparativos entre diferentes materiales.

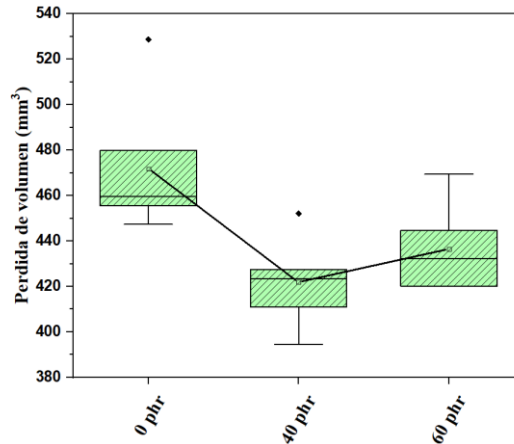


Figura [20]. Resistencia a la abrasión.

En dicha figura se puede apreciar que al parecer la pérdida promedio de volumen de las probetas evaluadas tiende a disminuir cuando se aumenta el contenido de MRP. Una de las observaciones más importantes que se hicieron durante el ensayo, que puede explicar este fenómeno se muestra en la **Figura [21]**. Los círculos blancos resaltan como se da el desgaste en los materiales evaluados; para la formulación con 0 phr de MRP el material desprendido tiene una morfología de partícula que se acumula en unos de los costados de la probeta, esto indica un desprendimiento homogéneo que proporciona una área constante de contacto con la superficie abrasiva. Por su parte las formulaciones con 40 y 60 phr de MRP muestran un desprendimiento en forma de hilos que generan desequilibrios en la superficie, es decir, existen puntos de la probeta que no están en contacto con la superficie abrasiva, por lo cual la cantidad de material desprendido tiende a ser inferior. El cambio en la morfología del material desprendido posiblemente se deba a que el MRP funciona como puntos de arranque que se van hilando con el resto del material. Aunque dado que la distribución del MRP puede cambiar significativamente de una probeta a otra, podemos tener variaciones en los resultados que no permiten identificar una tendencia clara del comportamiento del material frente a este tipo de propiedad.

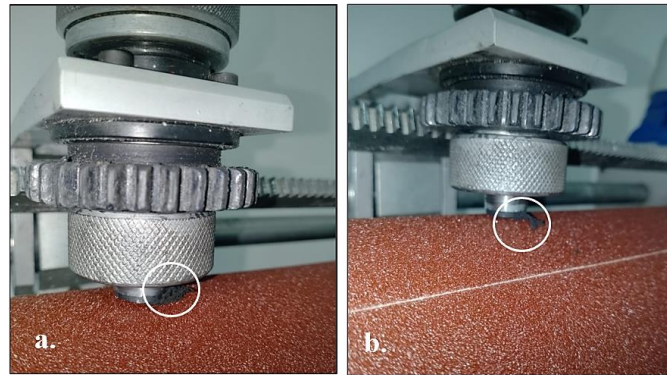


Figura [21]. Prueba de abrasión. a. Desgaste 0 phr. b. Desgaste 40 y 60 phr.

Aunque el hecho de que el MRP funcione como puntos de arranque puede generar que las piezas que se fabriquen bajo alguna de estas formulaciones no presenten un desgaste homogéneo en toda su superficie, ocasionado posibles puntos de falla o concentradores de esfuerzo. Esto se vuelve crítico cuando el material en su aplicación final este sometido a esfuerzos cíclicos en los cuales las inhomogeneidades de la superficie son las que promueven la nucleación y crecimiento de grietas.

Comportamiento reológico.

El comportamiento reológico de las formulaciones desarrolladas se evaluaron a una temperatura de 140°C y durante un periodo de 20 min. Los resultados se muestran en la **Figura [22]** y en la **Tabla [VI]**.

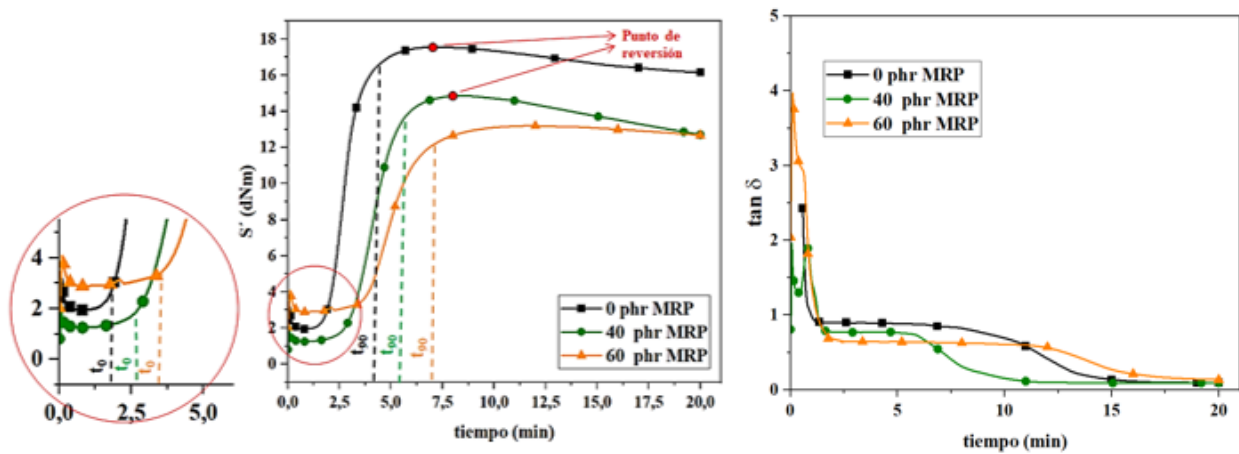


Figura [22]. Curvas reológicas.

Tabla [VI]. Resultados reometría.

Variable	0 phr	40 phr	60 phr
S'_{\max} (dNm)	17,57	14,86	13,19
S'_{\min} (dNm)	1,95	1,25	2,89
$S'_{\max} - S'_{\min}$ (dNm)	15,62	13,61	10,30
$t S'_{\max}$ (min)	7,30	8,32	11,71
t_{90} (min)	3,99	5,57	7,07
t Scorch (min)	1,72	2,56	3,46
% Reversión	8,08	14,48	3,90

Como primera observación tenemos que el tiempo de Scorch o tiempo de inducción aumenta respecto a la formulación base en un 49 y 101 % cuando se incorporan 40 y 60 phr de MRP respectivamente. Esto significa que el proceso de vulcanización se ve retardado por la presencia del material particulado, y dado que este es un proceso promovido por la temperatura, el MRP interfiere con la activación térmica de la reacción, pues sus características fisicoquímicas al inicio del proceso de vulcanización son muy diferentes a las del caucho matriz, ya que este material ha sido consolidado en procesos productivos anteriores, que le confiere un comportamiento más elástico y menos reactivo con los elementos que constituyen la formulación de caucho natural; muy posiblemente este fenómeno retardante ocurra debido a variaciones en el proceso de transferencia de calor y no por una interacción química entre los materiales.

Otra de las características importantes que se logra evidenciar es la disminución en el proceso de reversión cuando se incorporan 60 phr de MRP en la formulación de caucho natural, pues tanto el material base como el que contiene 40 phr de MRP exhiben un proceso de degradación. Aunque dadas las características retardantes que ofrece el material particulado, probablemente este efecto de degradación empiece a ser evidente un poco más allá del minuto 20, pues como se mencionó anteriormente no es muy factible que las interacciones entre el MRP y la matriz de caucho sean químicas, las cuales podrían alterar drásticamente la resistencia térmica del material.

El caucho antes de iniciar el proceso de vulcanización está fuertemente caracterizado por su componente viscosa, que es la que permite que el material se deforme plásticamente, dicho de otra forma, al no existir enlaces de entrecruzamiento predomina el comportamiento viscoso. Cuando las cadenas poliméricas son entrecruzadas por la formación de enlaces con el azufre, el caucho va perdiendo su característica viscosa y empieza a comportarse como un material elástico. Este proceso no elimina totalmente la componente viscosa del material, por esta razón es que se considera que el material tiene un comportamiento viscoelástico. La $\tan \delta$ relaciona éstos dos componentes del

caucho durante el proceso de vulcanización. En este caso, podemos observar que la fracción viscosa de los materiales desarrollados cae fuertemente debido al anclaje de las cadenas con el azufre. Sin embargo, con el aumento del contenido del MRP, la disminución inicial de la componente viscosa se hace más importante, después la caída empieza a ser un poco más gradual para todos los casos, lo que no necesariamente se debe a procesos subsecuentes de entrecruzamiento con el azufre, pues una formulación de caucho incorpora diversos elementos que también intervienen en el proceso de endurecimiento del material. Lo que se trata de explicar es que la disminución inicial de la componente viscosa seguramente se deba al proceso de vulcanización con el azufre, pero la disminución continúa dado que el material se endurece debido a las múltiples interacciones que tienen los elementos constituyentes de la formulación de caucho natural, las cuales son promovidas por el efecto de la temperatura. Dicho esto, probablemente la fracción viscosa remanente en el material disminuya con el aumento del contenido del MRP, esto tiene efectos importantes sobre el comportamiento mecánico de los productos fabricados con estos materiales compuestos.

El máximo torque alcanzado por los materiales se ve influenciado por la presencia del material particulado, pues se logra apreciar una disminución de aproximadamente el 15 y 25% de esta variable cuando se incorporan 40 y 60 phr del MRP respectivamente. El hecho de que se logre un mayor torque significa que durante el ensayo reométrico el equipo tiene que aplicar una mayor fuerza de giro para mantener constante el ángulo de oscilación. Esto puede ser entendido como una mayor rigidez en el material vulcanizado, lograda a partir del proceso de entrecruzamiento con el azufre y de los mecanismos de endurecimiento contribuidos por las interacciones con los demás componentes de la formulación. Por otro lado, al incorporar MRP se espera que el material tenga una mayor oposición al flujo debido a que las partículas adicionadas impiden el deslizamiento natural del caucho. Cuando se aumenta el torque mínimo, que es una variable que está directamente relacionada con la viscosidad, podemos concluir que el MRP disminuye significativamente la fluidez del material, fenómeno que es evidente cuando se incorporan 60 phr del residuo particulado a la formulación de caucho natural.

Es evidente que la incorporación de MRP modifica los tiempos en los que ocurren las etapas del proceso de vulcanización. El aumento del tiempo de inducción o Scorch, que es la etapa donde se moldea el material, ocasiona que el proceso de vulcanización se retarde y por ende no se puedan lograr en los mismos instantes de tiempo el 90% de las propiedades alcanzables por los materiales. Esto es una observación muy importante que se debe tener en cuenta durante el procesamiento de

piezas con alguna de las formulaciones que contemplen incorporación de MRP, ya que la mayoría de los procesos de moldeo estandarizan una temperatura y un tiempo determinado. Entonces, al conformar un producto y establecer el mismo tiempo de procesamiento para dos diferentes formulaciones de caucho natural con MRP, seguramente no va a permitir alcanzar las mismas propiedades mecánicas, dado que el t_{90} para ambas formulaciones difiere sustancialmente. Adicionalmente, considerando que el caucho es un pésimo conductor de calor, piezas con espesores relativamente grandes van a necesitar tiempos más prolongados para lograr alcanzar las mismas propiedades mecánicas del exterior sumándole a esto el efecto retardante que tiene el MRP.

Dureza.

La *Figura [23]* muestra la dureza tomada en diferentes puntos de las probetas fabricadas con cada una de las formulaciones, las cuales fueron diseñadas para alcanzar una dureza de 75 ± 5 Shore A. En dicha figura puede notarse que respecto a la formulación base, la dureza del material no cambia significativamente cuando se incorporan 40 phr de MRP, pues ambas formulaciones en términos prácticos alcanzan la misma dureza y adicionalmente cumplen con la tolerancia establecida para el proceso. Por otro lado, cuando se incorporan 60 phr de MRP esta propiedad física disminuye considerablemente hasta valores que están por fuera de la tolerancia y que suponen un punto importante de análisis para el diseño y desarrollo de piezas con esta formulación, aunque las piezas fabricas con caucho tienen la particularidad de que con el tiempo tienden a aumentar algunos puntos su dureza.

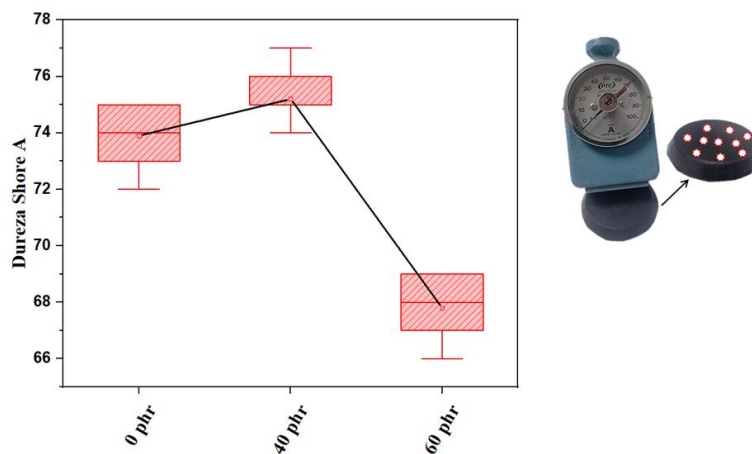


Figura [23]. Dureza.

La variación en la dureza de la formulación con 60 phr MRP se debe a cambios importantes en el proceso de vulcanización del material; a pesar de que todas las probetas fueron fabricadas con los

mismos parámetros de procesamiento: 140°C durante 7 min, las interacciones en el material promovidas por la temperatura no ocurren en los mismos intervalos de tiempo, y de acuerdo con los resultados reológicos mostrados anteriormente, con el periodo de moldeado establecido no se logró alcanzar internamente en el material el 100% de las propiedades mecánicas. Este resultado apoya la idea de que los parámetros de procesamiento deben ser ajustados en función de la formulación de caucho natural con la que se pretenda trabajar.

Medida de Fluidéz en molde araña.

La **Figura [24]** muestra el resultado de la media de fluidéz en molde araña. Como primera observación se puede notar que la viscosidad del material tiende a aumentar con la incorporación del MRP, dado que el recorrido del material por los canales del molde empieza a ser más reducido. Esto ocurre debido a que la matriz de caucho natural, en un estado totalmente viscoso, interactúa con las partículas del MRP, impidiendo el desplazamiento natural del material. Dicho de otra forma, las partículas del MRP tienen un efecto reforzante en las formulaciones al inicio del proceso de vulcanización.

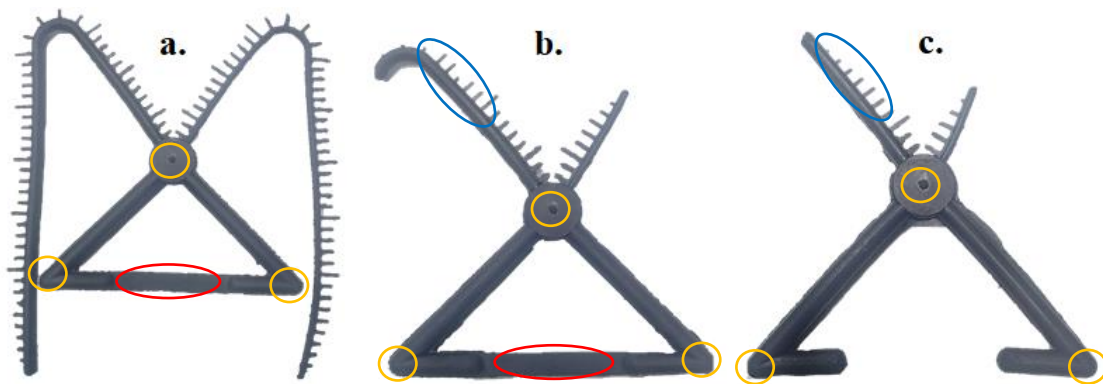


Figura [24]. Medidas de fluidéz en molde araña. a. 0 phr. b. 40 phr. c. 60 phr.

Los puntos marcados con círculos amarillos tienen la particularidad que resaltan los componentes de la formulación que no lograron incorporarse satisfactoriamente. Para este caso, no se logró observar en estos puntos acumulación de MRP ni de alguna otra sustancia, por lo que se puede afirmar que el material particulado se incorporó de buena manera en la formulación de caucho gracias a un buen proceso de mezclado en el molino, y adicionalmente el MRP no promueve la separación y/o migración de químicos en el caucho. Por otro lado, los círculos rojos resaltan una

zona de alta importancia, ya que en estos puntos se unen los frentes de dos diferentes flujos. Sobre estas zonas no se evidenció falta de adherencia entre los dos frentes ni tampoco una línea de unión; esto significa que el MRP no afecta la capacidad ligante del material para unir diferentes frentes de flujo, esto es vital para procesos de moldeado por compresión, ya que se utilizan trozos o láminas de material para ir llenando la cavidad del molde y conformar la pieza. Es importante notar que cuando se incorporan 60 phr de MRP no se logran unir los frentes de flujo, ya que la viscosidad del material aumenta de tal manera que disminuye el recorrido del caucho por las cavidades del molde. Adicionalmente, con la adición de MRP el material pierde la capacidad de replicar el diseño del molde, pues los filamentos resaltados en círculos azules van perdiendo copiabilidad; esto es un punto crítico para el proceso, especialmente cuando la geometría es compleja y dimensionalmente es ajustada.

El ensayo de fluidez se realiza en un molde de transferencia, el cual se caracteriza por tener dos cavidades, una de ellas es el área donde se va a conformar la pieza y la otra es un espacio en el cual se posiciona el material que va a ser transferido por un conducto a la siguiente cavidad, la **Figura [25]** esquematiza este tipo de moldes. Las fabricaciones que se realizan bajo este método son un acercamiento al procesamiento por inyección, dadas algunas características similares de ambos procesos. Debido a que la fluidez del material se ve fuertemente afectada por la incorporación de MRP es importante tener ciertas consideraciones al momento de utilizar alguna de estas formulaciones en procesos de inyección, por ejemplo, el tamaño de los canales del molde, el recorrido máximo de flujo y la geometría de la pieza a conformar.

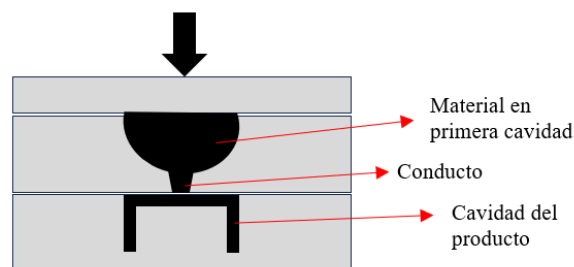


Figura [25]. Molde de transferencia.

Compresión set.

Los resultados del ensayo de compresión set se muestran en la **Figura [26]**, los cuales se realizaron en horno de envejecimiento a 80°C durante 24 horas. Este ensayo principalmente está dirigido a piezas de ingeniería que van a ser utilizadas para el sellado de fluidos, donde pérdidas considerables

en el espesor pueden ocasionar fugas y dejar el producto inservible para dicha aplicación. La compresión set de estas formulaciones independientemente si tiene incorporaciones de MRP no cumple con los valores óptimos para ser aplicadas en la fabricación de sellos, pues los valores especificados de esta propiedad que cumplan con los requerimientos de la aplicación están alrededor del 8%. Sin embargo, son características que se pueden mejorar con cambios en la formulación del caucho.

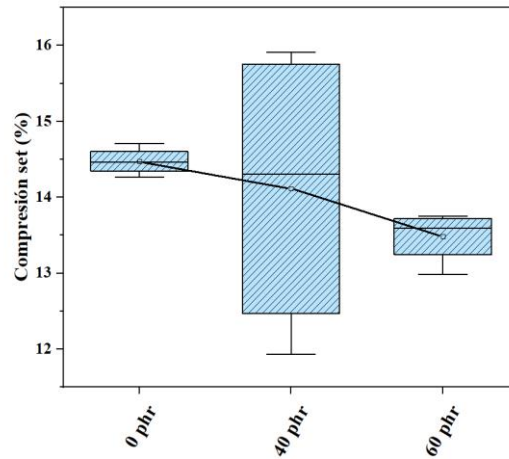


Figura [26]. Compresión set.

El MRP tiene una fuerte influencia sobre la fracción viscosa remanente en el material, la cual promueve la deformación plástica permanente. Entonces, al retirar la carga de las probetas la recuperación elástica del material es inferior para aquellos materiales con una fracción viscosa más alta, que de acuerdo con explicaciones anteriores el aumento en el contenido de MRP tiende a disminuir dicha fracción. La **Figura [27]** esquematiza dicho proceso. Adicionalmente, el MRP al estar consolidado en procesos productivos anteriores, posiblemente fomente la recuperación elástica total del material, pero esto depende mucho del tamaño de partícula del residuo, siendo mucho más significativo cuando las partículas son relativamente más grandes.

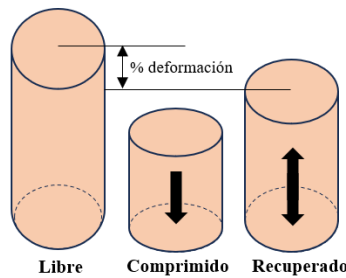


Figura [27]. Compresión set.

En términos comparativos la compresión set promedio de los materiales compuestos desarrollados tiene una leve tendencia a disminuir con la incorporación del MRP, esto por las razones anteriormente descritas, aunque la formulación con un contenido de 40 phr de material particulado tiene una variación más amplia en esta propiedad, esto puede ser consecuencia de heterogeneidades en la distribución y contenido del material particulado en las probetas evaluadas.

Análisis morfológico.

La **Figura [28]** muestra la morfología de la formulación base de caucho natural, la cual al consolidarse en el proceso de vulcanización contiene cierta cantidad de poros y defectos que son inherentes al proceso. Así que la presencia del MRP no induce la presencia de estas discontinuidades, pues son características que se tienen desde el material base.

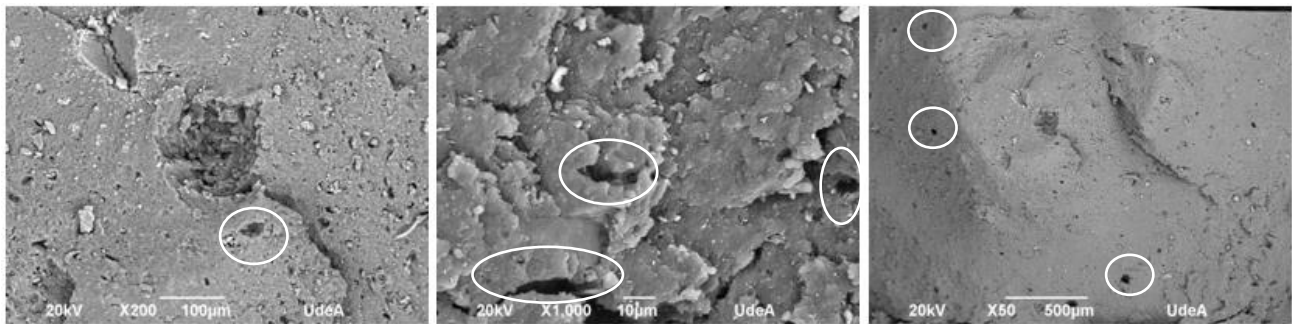


Figura [28]. Morfología formulación 0 phr MRP-

Durante el proceso de mezclado en el molino, el MRP se mastica en la matriz de caucho natural debido a las altas tasas de corte que se dan durante proceso, esto fomenta una adherencia mecánica de los materiales, la cual se termina consolidando durante la vulcanización. La distribución y adherencia del MRP en la matriz constituyen un punto crítico de análisis, ya que de esto depende las propiedades mecánicas finales en lo materiales desarrollados, siendo mucho más crítico en aplicaciones donde el producto este sometido a cargas de tracción, ya que una mala adherencia del MRP puede promover la nucleación y crecimiento de grietas que facilitan la falla prematura del material.

Las **Figura [29]** resalta las partículas del MRP en la matriz de caucho natural. Se identifican como el material particulado ya que en la formulación base no se observaron este tipo de zonas lisas que difieren significativamente del resto del material. Las partículas del MRP al masticarse junto con el caucho natural en el proceso de mezclado generan un esparcimiento de su volumen, aumentando el perímetro de contacto con la matriz. Durante las observaciones hechas en el ensayo SEM sobre superficies de fractura por tensión, no se identificaron zonas donde el MRP se acumule, esto es

importante ya que zonas donde el material particulado se concentre pueden ser puntos críticos de falla.

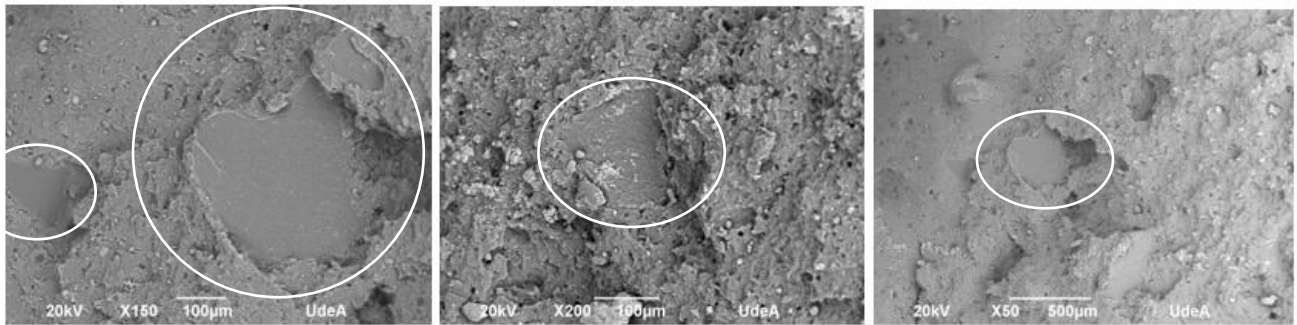


Figura [29]. Morfología formulación 40 phr MRP-

La adherencia de las partículas del MRP en la matriz de caucho natural es mucho más notoria en la **Figura [30]**. Los círculos amarillos resaltan dos particularidades en la unión del MRP. Pues en uno de ellos es evidente que hay un espacio entre la partícula y la matriz de caucho natural, zona que muy seguramente concentró los esfuerzos aplicados en el material, ocasionando la falla sobre esa superficie. Por otro lado, también se puede notar que la adherencia entre las partículas y la matriz puede ser buena, sin espacio o vacíos en las zonas de contacto. Estas posibles diferencias en la adherencia de las partículas dispersas en la matriz de caucho pueden ser evaluadas con la disminución de la resistencia a tensión de los materiales compuestos desarrollados.

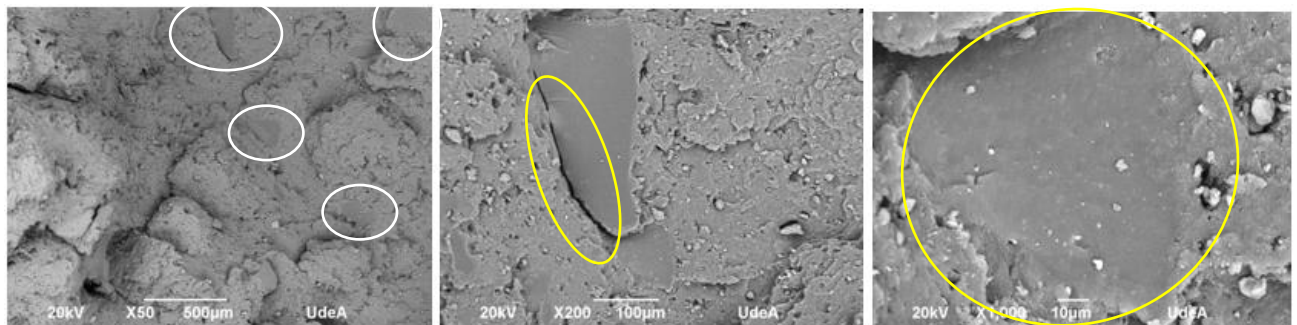


Figura [30]. Morfología formulación 60 phr MRP.

Resistencia a la tracción y Elongación.

Se fabricaron 5 probetas por cada una de las formulaciones desarrolladas, las cuales se sometieron a un ensayo de tracción a una velocidad de 200 mm/min, que es el parámetro de evaluación que se utiliza en la empresa para realizar análisis comparativos entre los diferentes materiales. La **Figura [31]** ilustra el comportamiento general de los materiales, la cual es una conducta típica de los

materiales con una alto grado de elasticidad; cabe aclarar que no se graficaron los 15 resultados para no saturar el grafico, pero la *Tabla [VII]* resume los resultados promedio del ensayo.

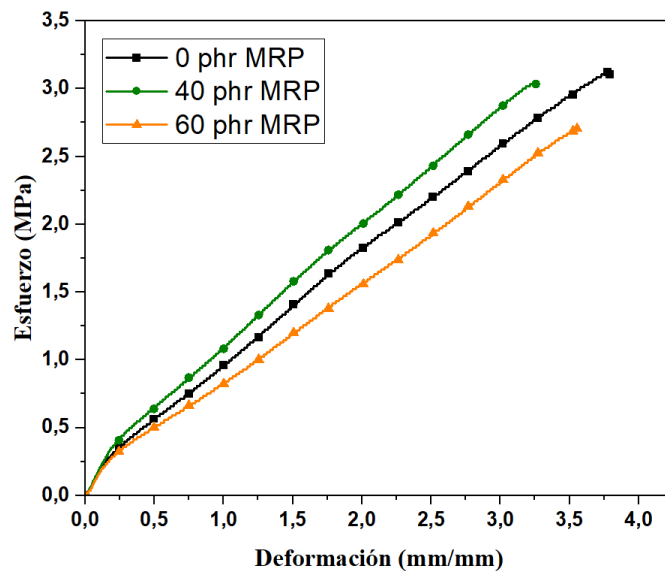


Figura [31]. Curva esfuerzo vs deformación.

Tabla [VII]. Resultados promedio del ensayo de tracción.

MRP phr	UTS [MPa]	ϵ [%]	E [MPa]	H [%]
0	$2,89 \pm 0,19$	$352 \pm 19,50$	$1,74 \pm 0,07$	$12,18 \pm 1,64$
40	$2,89 \pm 0,13$	$309,06 \pm 12,21$	$1,76 \pm 0,12$	$8,73 \pm 1,81$
60	$2,21 \pm 0,44$	$285,18 \pm 59,97$	$1,27 \pm 0,08$	$7,67 \pm 2,57$

La UTS de la formulación con 40 phr de MRP no muestra cambios respecto a la formulación base, incluso considerando la desviación de los resultados. Por otro lado, cuando se incorporan 60 phr del material particulado hay un reducción promedio de alrededor del 24%. Esta variación en dicha propiedad está muy ligada a la adherencia de las partículas del MRP a la matriz de caucho, pues si existe una falta de unión en la interfaz, las grietas crecen y se propagan mucho más rápido en estas zonas. En las imágenes SEM mostradas anteriormente, se pudo notar que no todas las partículas del MRP logran tener una buena adherencia con la matriz. Dada la reducción de la UTS en la formulación con mayor contenido del material particulado, es muy probable que una mayor incorporación de este residuo aumente le probabilidad de que las partículas en ciertos sectores de la interfaz presenten falta de adherencia, lo que resulta en una disminución significativa en la resistencia a la tracción.

El aumento en la cantidad de MRP influye en el porcentaje de elongación de las formulaciones desarrolladas, pues a pesar de que las partículas en algunos casos tengan una buena unión con la matriz, éstas interfieren con el normal comportamiento de alineación y estiramiento que tiene el material en función de la carga aplicada. Esto sin olvidar que el grado de defectos inherentes al proceso de fabricación también juega un papel importante en este comportamiento.

Las observaciones que se han hecho hasta el momento han dejado en evidencia que los materiales compuestos desarrollados tienen un comportamiento viscoelástico, donde la componente viscosa tiende a reducirse con el aumento del contenido del MRP. El grado de histéresis (% H) calculado para los materiales evaluados sostiene esta hipótesis, pues la deformación plástica permanente en el material se debe a un aumento en la fracción viscosa, lo que no permite que el material recupere su forma inicial al momento de retirar la carga.

Las curvas de esfuerzo deformación de manera general exhiben un comportamiento lineal caracterizado por dos rectas con diferentes pendientes. La primera de ellas describe la rigidez del material en una región completamente elástica, comportamiento descrito por el módulo de Young o módulo de elasticidad (E). Esta rigidez inicial del material cambia con el mayor contenido de MRP, ya que con la adición de 40 phr la variación no es muy significativa, cambios que puede ser atribuido a la capacidad de endurecimiento que tiene cada formulación durante el proceso de vulcanización. Cuando el segmento inicial de línea recta cambia de pendiente el comportamiento esta descrito por un segundo segmento de menor pendiente, que por efectos gráficos no se alcanzan a evidenciar variaciones durante este tramo. Para observar los cambios de pendiente atribuidos a variaciones en la rigidez del material en función de la carga aplicada, se hace uso de la derivada de la función que describe el comportamiento de los materiales evaluados.

$$\frac{\delta\sigma}{\delta\varepsilon} = E_\varepsilon \quad \text{Ecuación [7]}$$

La **Figura [32]** muestra el comportamiento general del módulo dinámico de las formulaciones desarrolladas. En esta es evidente que la pérdida de rigidez es mucho más rápida en las formulaciones con incorporación de MRP, además presentan fluctuaciones más perceptibles en el valor de la propiedad. Seguramente este fenómeno se deba a los diferentes tiempos en los que el material logra alinearse con la aplicación de la carga, pues las interacciones entre el material

particulado y la matriz de caucho natural ralentizan el movimiento de las cadenas. Esto genera que en ciertos sectores del material estas se tarde más tiempo en alinearse con la carga aplicada, el cual es un punto donde el material alcanza sus valores más altos de rigidez.

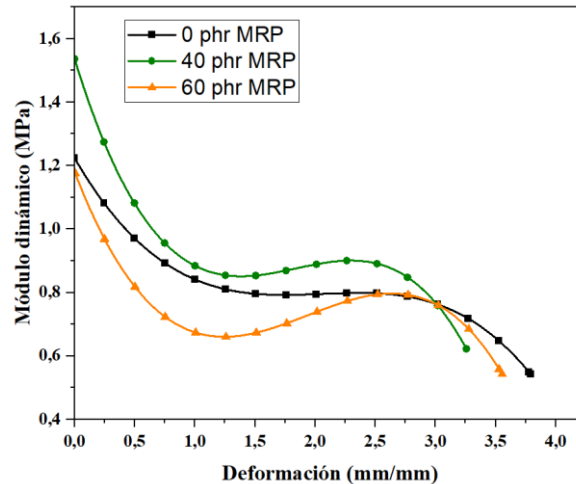


Figura [32]. Variaciones del módulo en función de la deformación.

La *Tabla [VIII]* muestra el M100, M200 y M300 de las formulaciones desarrolladas, que son los esfuerzos necesarios para alcanzar deformaciones de 100, 200 y 300%. Los cambios importantes en estos valores se dan con la incorporación de 60 phr de MRP, pues el material necesita menos esfuerzo para alcanzar dichas deformaciones. Esto se debe a pérdidas importantes en la rigidez del material.

Tabla [VIII]. M100, M200 y M300 de las formulaciones desarrolladas.

MRP phr	M100 [MPa]	M200 [MPa]	M300 [MPa]
0	0,98 ± 0,03	1,82 ± 0,05	2,56 ± 0,06
40	0,99 ± 0,15	1,81 ± 0,33	2,55 ± 0,46
60	0,83 ± 0,03	1,51 ± 0,18	1,78 ± 0,91

Análisis de costos.

Al incorporar MRP dentro de las formulaciones de caucho natural se busca contribuir a la gestión de residuos en la empresa E&E, pero paralelamente se quieren reducir los costos de la materia prima (MP) con las cuales se desarrollan los diferentes productos. En la *Figura [33]* se puede observar que al incorporar MRP los costos de la MP disminuyen en un 15 y 20 % cuando se incorporan 40 y 60 phr respectivamente. Esto es un logro importante, cuyos efectos serán mucho más notorios en producciones que requieran un gran flujo material. Además, al lograr reducir los

costos E&E puede ingresar en aquellos segmentos del mercado donde priman los bajos costos por encima de los requerimientos o características del producto. Aunque se deben tener en cuenta las variaciones de las formulaciones en cuanto al procesamiento, propiedades y características físicas descritas anteriormente.

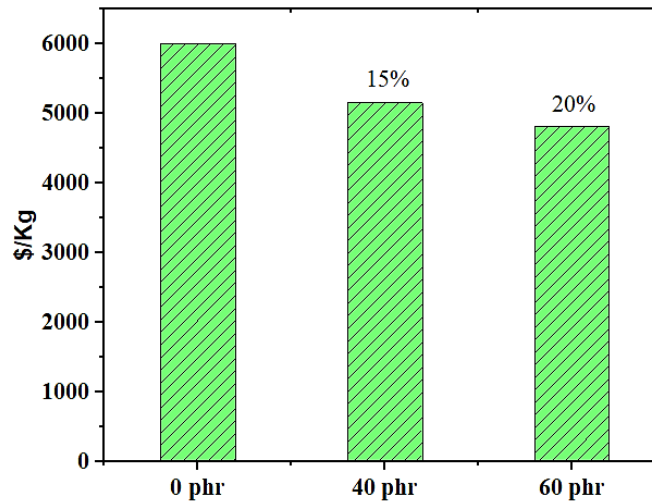


Figura [33]. Reducción de costos materia prima.

Fabricación de piezas con las formulaciones desarrolladas.

Para validar las formulaciones desarrolladas en productos terminados se procesaron diferentes piezas con las condiciones de procesamiento que cada una requiere. La **Figura [34]** muestra los productos moldeados por compresión.

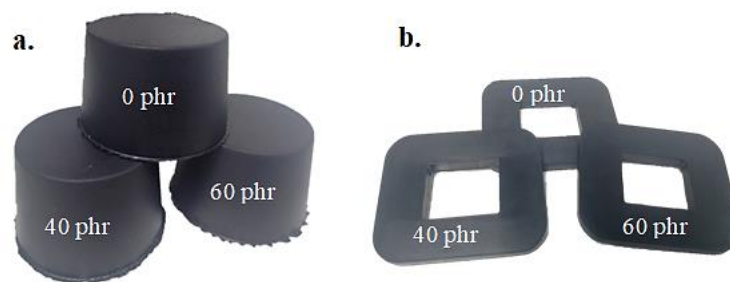


Figura [34]. Productos con MRP. a. Corchos para bujes. b. Sellos para conducto metálicos.

Los productos fabricados desde el punto de vista del procesamiento no presentaron dificultades y conformaron correctamente. Sin embargo, superficialmente si se logran apreciar algunas partículas del MRP, siendo más evidente en los productos fabricados con el mayor porcentaje del material particulado, esto puede representar en algunos casos un problema estético para el cliente final.



Figura [35]. Defectos superficiales.

IX. CONCLUSIONES

Al incorporar MRP se demostró que las formulaciones tienen cambios significativos respecto a la formulación base, que deben ser considerados en todo el proceso que contempla la fabricación de una pieza, es decir, desde la cotización del material hasta la fabricación final del producto, pues durante todas estas etapas se define el procesamiento y sus parámetros, la aplicación final y los requerimientos del material. La elección del uso de una de las formulaciones que incorporan de MRP debe ser sustentada en las propiedades físicas y mecánicas que éstas pueden ofrecer respecto a los requerimientos finales de la aplicación, considerando la disminución en los costos de las materias primas que se pueden obtener. Así que este trabajo es una base que sustenta con resultados experimentales las decisiones que se deban tomar respecto al uso y fabricación de productos con caucho natural que incorporen material de residuo particulado.

X. RECOMENDACIONES

Se recomienda a la empresa Empaquetaduras y Empaques S.A continuar fomentando la cultura de separación y clasificación de residuos, con el objetivo de buscarles una disposición final, tratando de extender este tipo de desarrollos a las demás formulaciones de caucho que maneja la empresa. Adicionalmente, es pertinente buscar aditivos que mejoren las características del MRP dentro de la formulación de caucho, ya que por ciertas características del material compuesto hay restricciones en cuanto a su procesamiento. Esto podría ampliar el abanico de posibilidades del material con respecto a sus aplicaciones

REFERENCIAS

- [1] L. N. Carli, R. Boniatti, C. E. Teixeira, R. C. Nunes y J. S. Cresp, «Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler,» *Elsevier*, pp. 1-4, 2009.
- [2] Statista Research Department, «Statista,» 22 Septiembre 2023. [En línea]. Available: <https://es.statista.com/estadisticas/635829/consumo-mundial-de-caucho-natural-y-sintetico/#:~:text=En%20el%20a%C3%B1o%202022%2C%20el,de%20toneladas%20en%20el%20mundo..> [Último acceso: 25 Octubre 2023].
- [3] X. Colom, J. Cañavate, K. Formela, A. Shadman y M. R. Saeb, «Assessment of the devulcanization process of EPDM waste from,» *Elsevier*, pp. 1-9, 2021.
- [4] X. Colom, F. C. Navarrete, M. Saeb, M. Marin, K. Formela y J. Cañavate, «Evaluation and rationale of the performance of several elastomeric composites incorporating devulcanized EPDM,» *Elsevier*, pp. 1-8, 2023.
- [5] T. D. Deinma , O. Agboola y . O. A. Augustine, «Pyrolysis of waste tyre for high-quality fuel products: A review,» *AIMS Energy*, vol. 8, n° 5, pp. 78-86, 2020.
- [6] R. Shanmugam, S. K. Palaniappan, R. Rathanasamy, K. Kasilingam y G. C. Nayak, *Rubber Recycling*, Washington DC, USA: Royal Society of Chemistry, 2018.
- [7] Y. Hua-yang, D. Guan-sen, W. Duan-yi, Z. Ze-yu y O. M, «Warm asphalt rubber: A sustainable way for waste tire rubber recycling,» *Springer*, pp. 1-22, 2020.
- [8] L. Li, H. Xiao, H. sheng, X. Zhou, W. Li y Y. Liu, «Mechanical Behavior of Reinforced Embankment,» *Springer*, pp. 1-14, 2022.
- [9] G. J. Peláez, S. M. Velásques Restrepo y D. H. Giraldo Vásquez, «Applications of recycled rubber: A literature review,» *Ciencia e ingeniería Neogranadina*, vol. 27, n° 2, pp. 27-50, 2016.
- [10] J. Karger Kocsis, L. Mészáros y T. Bárány, «Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets,» *Springer*, pp. 1-38, 2012.
- [11] N. Castaño Ciro, «Incorporación de residuos de caucho vulcanizado pos industrial obtenidos por trituración mecánica a mezclas puras de EPDM,» *Tesis de grado EAFIT*, p. 76, 2012.

-
- [12] H. Ismail, R. Nordin y A. Noor, «Cure characteristics, tensile properties and swelling behaviour of recycled rubber powder-filled natural rubber compounds,» *Elsevier*, pp. 1-5, 2002.
- [13] C. G. Robertson y N. J. Hardman, «Nature of Carbon Black Reinforcement of Rubber: Perspective,» *Polymers*, p. 28, 2021.
- [14] E. Dannenberg, «Bound Rubber and Carbon Black Reinforcement,» *Cabot Corporation*, vol. IX, p. 13.
- [15] The Malaysian Rubber Producers' Research Association, *The Natural Rubber Formulary and Property*, London: Inprint of London Limited, 1984.
- [16] ASTM International, ASTM D422-63 (Reapproved 2016): Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils, West Conshohocken, PA, USA, 2016.
- [17] ASTM International, ASTM D395-18: Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set, West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [18] ASTM International, ASTM D412-16: Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, West Conshohocken, PA, USA, 2016.
- [19] ASTM International, ASTM D792-20: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, West Conshohocken, PA, USA, 2020.
- [20] ASTM International, ASTM D5963: Standard Test Method for Rubber Property—Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader), West Conshohocken, PA, USA, 2019.
- [21] ASTM International, ASTM D2084-19: Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, West Conshohocken, PA, USA, 2019.
- [22] ASTM International, Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, West Conshohocken, PA, USA, 2021.
- [23] H. S. Ahmad, H. Ismail y A. R. Azura, «Comparison properties of natural rubber/virgin acrylonitrile–butadiene rubber and natural rubber/recycled acrylonitrile–butadiene rubber blends,» *Springer*, p. 11, 2015.