ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

RECICLAJE MECANO-QUÍMICO DE DESECHOS DE LÁTEX DE CAUCHO NATURAL VULCANIZADO

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA

GINA PAOLA PALMA FIERRO
(pao_13125@hotmail.com)

DIRECTOR: ING. VLADIMIR VALLE ÁLVAREZ
(vladimir.valle@epn.edu.ec)

Quito, septiembre 2016

© Escuela Politécnica Nacional (2016)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Gina Paola Palma Fierro declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

_____

Gina Paola Palma Fierro

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Gina Paola Palma Fierro, bajo mi supervisión.

_____

Ing. Vladimir Valle

DIRECTOR DE PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Marcela y Vicente, mis hermanos Carla y Marcelo, ya que sin su apoyo y sus ánimos el camino hubiera sido más difícil. Especialmente agradezco a mis padres por su comprensión y por la confianza que han depositado en mí, recuerden que el fin de esta etapa solo marca el inicio de otra mucho más grande y próspera.

A Iván, por su amistad, por sus consejos, por su colaboración en la ejecución de mi investigación y por haberme apoyado en todos los proyectos que he decido emprender.

A Fabry, por su amor y apoyo incondicionales en cada momento que lo necesité, por escuchar mis sueños y siempre alentarme a seguir adelante.

A Rubén, por su apoyo para llevar a cabo el presente proyecto, por compartir sus experiencias y por la confianza depositada.

Al inge Vlady, quien me supo guiar con paciencia y dedicación durante la realización de mi proyecto.

A mis amigas, Daya, Johy y Lethy, con quienes compartí momentos universitarios inolvidables, que hicieron que el camino hacia la meta fuera más llevadero.

A quienes forman parte del CIAP, Inge Quiroz, Inge Miguelito y Liz, por haber compartido varios momentos, no solo académicamente sino de amistad.

A mis amigos de la DRI, César, Pauly, Diany y Pathito, por su valiosa amistad y por haber compartido conmigo mi primera experiencia laboral, mientras llevaba a cabo mi proyecto.

DEDICATORIA

A mis padres Vicente Palma y Marcela Fierro, de quienes siempre he recibido amor y apoyo incondicionales y que verán reflejado en la culminación de mi carrera su esfuerzo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

		PÁGINA
RESUMEN		**xi**
INTRODUCCIÓN		**xii**
1.	**MARCO TEÓRICO**	**1**
1.1	Látex de caucho y su reciclaje	1
1.1.1	Látex de caucho	1
1.1.1.1	Generalidades	1
1.1.1.2	Vulcanización	2
1.1.1.3	Propiedades	6
1.1.1.4	Producción y consumo de caucho natural	7
1.1.1.5	Usos del caucho natural	8
1.1.2	Reciclaje	9
1.1.2.1	Generalidades	9
1.1.2.2	Aplicaciones del caucho reciclado	10
1.1.2.3	Métodos de reciclaje	11
1.2	Método de desvulcanización	12
1.2.1	Generalidades	12
1.2.2	Técnicas de desvulcanización	14
1.2.2.1	Físicas	14
1.2.2.2	Químicas	15
1.2.2.3	Mecano-químicas	15
1.2.2.4	Biotecnológicas	17
1.2.3	Técnicas de análisis de la desvulcanización	18
2.	**PARTE EXPERIMENTAL**	**23**
2.1	Caracterización de la materia prima a emplearse: desechos de látex de caucho natural vulcanizado	23
2.1.1	Ensayo de tracción-deformación	24
2.1.2	Ensayo de dureza Shore A	24
2.1.3	Análisis por espectroscopía de infrarrojo por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	25
2.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	25
2.2	Estudio de la influencia del agente desvulcanizante y del tiempo de re-vulcanización	25
2.2.1	Molienda y Tamizado	25
2.2.2	Desvulcanización	26
2.2.2.1	Preparación del agente desvulcanizante	26
2.2.2.2	Desvulcanizado	26
2.2.3	Re-vulcanizado	27
2.2.4	Diseño experimental	27

2.2.4.1 Métodos de evaluación 28

2.3 Evaluación del comportamiento mecánico de distintas formulaciones de caucho reciclado 28
2.3.1 Formulación 29
2.3.2 Mezclado 29
2.3.3 Evaluación mecánica de las mezclas 30

2.4 Caracterización del caucho reciclado obtenido 30

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 31

3.1 Caracterización de la materia prima a emplearse: desechos de látex de caucho natural vulcanizado 31
3.1.1 Propiedades mecánicas 31
3.1.2 Análisis termogravimétrico 31
3.1.3 Análisis de grupos funcionales por Espectroscopía de Infrarrojo 34

3.2 Determinación de la influencia del agente desvulcanizante y del tiempo de re-vulcanización 37
3.2.1 Análisis de los grupos funcionales en la desvulcanización 37
3.2.2 Análisis estadístico 41
3.2.2.1 Análisis de varianza 41
3.2.2.2 Análisis del diagrama de Pareto 43
3.2.2.3 Análisis de los factores e interacciones significativas sobre los valores de las propiedades mecánicas 46
3.2.3 Optimización del proceso de reciclaje de los desechos de látex 51

3.3 Evaluación del comportamiento mecánico de distintas formulaciones de caucho reciclado 52
3.3.1 Análisis de los resultados obtenidos 52
3.3.2 Influencia del negro de humo en las propiedades mecánicas del caucho reciclado 54

3.4 Caracterización del caucho reciclado obtenido 58
3.4.1 Comportamiento mecánico 58
3.4.2 Análisis termogravimétrico 64
3.4.2.1 Caucho desvulcanizado 64
3.4.2.2 Caucho reciclado 66
3.4.3 Determinación de aplicaciones para el caucho reciclado obtenido 70

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 72

4.1 Conclusiones 72

4.2 Recomendaciones 73

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS **74**

ANEXOS **83**

ÍNDICE DE TABLAS

PÁGINA

Tabla 1.1.	Propiedades del caucho natural vulcanizado	6
Tabla 1.2.	Fuerzas de los enlaces presentes en el caucho vulcanizado	13
Tabla 1.3.	Grupos funcionales presentes en el caucho desvulcanizado	22
Tabla 2.1.	Métodos aplicados para la caracterización de la materia prima	23
Tabla 2.2.	Factores y niveles del diseño experimental	27
Tabla 2.3.	Formulaciones de caucho natural virgen	29
Tabla 3.1.	Propiedades mecánicas de los desechos y la lámina de látex de caucho natural vulcanizado	31
Tabla 3.2.	Temperaturas de descomposición y pérdidas de masa para los desechos y la lámina de caucho natural vulcanizado	34
Tabla 3.3.	Resultados del análisis de grupos funcionales presentes en el espectro de los desechos de látex de caucho natural vulcanizado	35
Tabla 3.4.	Resultados del análisis de grupos funcionales del espectro del caucho desvulcanizado	39
Tabla 3.5.	Análisis de varianza para los valores de resistencia a la tracción	42
Tabla 3.6.	Análisis de varianza para los valores de elongación a la rotura	42
Tabla 3.7.	Optimización del valor de las propiedades mecánicas	51
Tabla 3.8.	Propiedades mecánicas de las mezclas CD/CNV en diferentes proporciones	53
Tabla 3.9.	Efectos producidos en los valores de resistencia a la tracción por la presencia de negro de humo	55
Tabla 3.10.	Efectos producidos en los valores de elongación a la rotura por la presencia de negro de humo	56
Tabla 3.11.	Efectos producidos en los valores de dureza por la presencia de negro de humo	57
Tabla 3.12.	Propiedades mecánicas de los desechos vulcanizados y del caucho re-vulcanizado	58

Tabla 3.13. Porcentaje de pérdida en los valores de resistencia a la tracción de los cauchos reciclados 60

Tabla 3.14. Porcentaje de pérdida en los valores de elongación a la rotura de los cauchos reciclados 61

Tabla 3.15. Porcentaje de pérdida en los valores de dureza de los cauchos reciclados 63

Tabla 3.16. Temperaturas de descomposición y pérdidas de masa para los desechos vulcanizados y los desechos desvulcanizados 66

Tabla 3.17. Temperaturas de descomposición y pérdidas de masa para el caucho estándar y el caucho reciclado 90 % CD/10 % CNV 68

Tabla 3.18. Temperaturas de descomposición y pérdidas de masa para el caucho estándar y el caucho reciclado 80 % CD/20 % CNV 70

Tabla 3.19. Requerimientos técnicos mínimos de diferentes aplicaciones en las que se usa caucho natural 71

Tabla AIV.1. Determinación de la intensidad del enlace C-S para el tratamiento -1, -1 88

Tabla AIV.2. Intensidad del enlace C-S a 669,68 cm^{-1} 89

Tabla AV.1. Valores de resistencia a la tracción de cada tratamiento 90

Tabla AV.2. Valores de elongación a la rotura para cada tratamiento 92

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 1.1.	Látex de caucho natural	1
Figura 1.2.	Diferentes estructuras formadas en la vulcanización. (1) Monosulfídico. (2) Disulfídico. (3) Polisulfídico. (4) Vecinal. (5) Reticulación C-C. (6) Modificación de cadenas cíclicas de azufre. (7) Cadenas de azufre. (8) Grupos tiol. (9) Enlaces con acelerantes (residuales)	3
Figura 1.3.	Vulcanización del poliisopreno con azufre	4
Figura 1.4.	Formación de la red tridimensional	5
Figura 1.5.	Diferencias de las estructuras entre el caucho puro o virgen, vulcanizado y desvulcanizado	13
Figura 1.6.	Reacción de disociación entre urea y ácido oxálico	16
Figura 1.7.	Espectros FTIR-ATR de caucho natural	21
Figura 1.8.	Estructura química del caucho natural	21
Figura 2.1.	Desechos de látex de caucho natural vulcanizado	24
Figura 3.1.	Termograma por TGA de los desechos de látex de caucho natural vulcanizado	32
Figura 3.2.	Termograma por TGA de los desechos y la lámina de látex de caucho natural vulcanizado	33
Figura 3.3.	Espectro de los desechos de látex de caucho natural vulcanizado	35
Figura 3.4.	Espectros de los desechos y de la lámina de látex de caucho natural vulcanizado	36
Figura 3.5	Espectros de látex formulado sin vulcanizar y de caucho desvulcanizado	37
Figura 3.6.	Espectros de los desechos de caucho vulcanizado y de los desechos desvulcanizados	39
Figura 3.7.	Intensidad de la banda del enlace C-S en diferentes muestras	40
Figura 3.8.	Diagrama de Pareto para los valores de resistencia a la tracción	45
Figura 3.9.	Diagrama de Pareto para los valores de elongación a la rotura	46

Figura 3.10.	Efectos principales para los valores de resistencia a la tracción	47
Figura 3.11.	Efectos principales para los valores de elongación a la rotura	48
Figura 3.12.	Interacción entre composición y concentración del agente desvulcanizante para los valores de resistencia a la tracción	49
Figura 3.13.	Interacción entre composición y concentración del agente desvulcanizante para los valores de elongación a la rotura	49
Figura 3.14.	Interacción entre la concentración del agente desvulcanizante y el tiempo de revulcanización para los valores de elongación a la rotura	51
Figura 3.15.	Influencia del negro de humo en la formulación del caucho reciclado para los valores de resistencia a la tracción	54
Figura 3.16.	Influencia del negro de humo en la formulación del caucho reciclado para los valores de elongación a la rotura	56
Figura 3.17.	Influencia del negro de humo en la formulación del caucho reciclado para los valores de dureza	57
Figura 3.18.	Comparación del valor de resistencia a la tracción de los diferentes cauchos obtenidos	60
Figura 3.19.	Comparación del valor de elongación a la rotura de los diferentes cauchos obtenidos	61
Figura 3.20.	Comparación del valor de dureza de los diferentes cauchos obtenidos	62
Figura 3.21.	Termograma por TGA de caucho desvulcanizado	65
Figura 3.22.	Termograma por TGA de la mezcla 90 % CND/10 % CNV sin negro de humo	67
Figura 3.23.	Termograma por TGA de la mezcla 80 % CND/20 % CNV con negro de humo	69
Figura AII.2.	Termograma por TGA de caucho natural estándar con negro de humo	85
Figura AII.3.	Termograma por TGA de caucho natural estándar sin negro de humo	86
Figura AIII.1.	Caucho re-vulcanizado (a) sin agente desvulcanizante. (b) con agente desvulcanizante	87

Figura AIII.2. (a) Desechos iniciales (b) un ciclo (c) cinco ciclos (d) diez ciclos (e) quince ciclos 87

Figura AIV.1. Determinación de la altura del pico a 1446 cm^{-1} para el tratamiento -1,-1 mediante el software *Spectrum V3.02* 88

ÍNDICE DE ANEXOS

PÁGINA

ANEXO I
Cálculo para la composición y concentración del agente desvulcanizante 84

ANEXO II
Termogramas 85

ANEXO III
Fotografías del proceso de desvulcanización 87

ANEXO IV
Determinación de la intensidad del enlace C-S 88

ANEXO V
Resultados de los valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura de cada experimento 90

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el reciclaje mecano-químico de desechos de látex de caucho natural vulcanizado provenientes de la etapa de pos-producción de máscaras para disfraces. Los desechos de caucho fueron desvulcanizados por acción química de un agente desvulcanizante y por efecto mecánico de la fuerza de cizallamiento producida en el molino de rodillos empleado en el proceso. El caucho desvulcanizado obtenido fue re-vulcanizado sin la adición de aditivos o material virgen. Se estudió la influencia de los factores: composición del agente desvulcanizante (relación molar de sus componentes), concentración del agente desvulcanizante y tiempo de re-vulcanización mediante el análisis estadístico de un diseño experimental factorial multinivel 3^3 con dos réplicas empleando el software *Statgraphics*. Las variables de respuesta fueron los valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura. Paralelamente, se realizó análisis de espectroscopía infrarroja.

Las condiciones óptimas del proceso de desvulcanización fueron: relación molar de los componentes del agente desvulcanizante de 2/1 y concentración del agente desvulcanizante de 1 %. Mientras que, para el proceso de re-vulcanización, el valor óptimo de tiempo de re-vulcanización fue de 8 minutos. El caucho re-vulcanizado registró pérdidas en todas sus propiedades mecánicas respecto a la muestra original (desechos de látex de caucho natural vulcanizado). La pérdida de propiedades de resistencia a la tracción y elongación a la rotura fue muy significativa, con un 91,6 % y 73,6 % respectivamente, a diferencia del valor de dureza, el cual disminuyó en un 6,3 %. Adicionalmente, se evidenció la desvulcanización producida, mediante un análisis cuantitativo de la intensidad del enlace C-S a los 669,68 cm^{-1} en los espectros obtenidos por FTIR.

Además, se evaluó mecánicamente al caucho reciclado conformado por mezclas de caucho desvulcanizado y caucho natural virgen formulado en diferentes proporciones. Se logró incorporar entre 70 - 90 % de caucho desvulcanizado en las mezclas obteniéndose propiedades mecánicas aceptables y comparables con resultados obtenidos en otros estudios. De manera general, en todas las muestras

de caucho reciclado se observó que los valores de la dureza y la elongación a la rotura no sufrieron cambios significativos respecto a las propiedades iniciales de los desechos de látex, mientras que la resistencia a la tracción disminuyó considerablemente. En las formulaciones que contenían negro de humo, el caucho desvulcanizado reemplazó el 80 % de caucho virgen sin afectar significativamente las características esenciales del caucho vulcanizado final.

Finalmente, se determinó la aplicación del material como materia prima en la elaboración de diferentes productos, lo cual constituye una alternativa tecnológica viable para el reciclaje de los desechos de látex de caucho natural vulcanizado.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día los cauchos y plásticos son ampliamente usados en diferentes campos, por lo tanto al ser materiales altamente consumidos a nivel mundial ocasionan un grave problema ambiental, ligado a la generación de desechos. El proceso de vulcanización del caucho mediante azufre es esencial para la manufactura de varios productos, ya que sus propiedades se modifican gracias a los puentes de azufre que se forman entre las cadenas de caucho. No obstante, dichos puentes forman una red elástica tridimensional que impide que los desechos de caucho vulcanizado puedan ser reciclados por métodos convencionalmente usados en los termoplásticos.

La finalidad del reciclaje de caucho es producir a partir de su estructura tridimensional entrecruzada inicial, insoluble e infusible, un material que vuelva a fundir para su re-proceso (Abraham, Cherian, Elbí, Pothen y Thomas, 2011, p. 52). Y de esta manera proporcionar un mayor valor agregado a los desechos, convirtiéndolos en materia prima para la elaboración de nuevos productos de caucho.

En el país, pequeñas industrias emplean el látex de caucho natural como materia prima en sus líneas de producción y generan desechos de tipo pos-industrial, para los cuales no existe una regulación en cuanto a su gestión, estos desechos son direccionados a los botaderos o a su vez incinerados, contaminando de esta manera el agua, el aire y el suelo. Puesto que los únicos desechos de caucho que se reciclan corresponden a neumáticos fuera de uso, a partir de la expedición del acuerdo ministerial N° 20 del Ministerio del Ambiente (Ministerio del Ambiente, 2014).

Por otro lado, de acuerdo al Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (s.f.) la producción nacional de caucho natural no alcanza a cubrir el consumo interno, pues se produce tan solo un 30 % y mientras que el resto se importa.

De esta manera, mediante la presente investigación, se pretende proponer opciones para la mitigación de la contaminación producida por desechos de caucho natural vulcanizado. Así como también, disminuir costos de producción al emplear caucho reciclado en la elaboración de diversos productos, logrando sustituir en cierta parte las importaciones de esta materia prima.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 LÁTEX DE CAUCHO Y SU RECICLAJE

1.1.1 LÁTEX DE CAUCHO

1.1.1.1 Generalidades

El caucho natural comúnmente conocido como látex, se obtiene del sangrado de la corteza de los árboles de caucho *Hevea brasiliensis*, el cual se muestra en la Figura 1.1 y es un material de ingeniería con una amplia gama de aplicaciones, siendo el sector de los neumáticos quien consume alrededor de la mitad de la producción mundial del elastómero. La producción restante es consumida en la elaboración de mangueras, cinturones, calzado, instrumentos quirúrgicos, tela cauchutada, pisos antideslizantes, revestimientos, bandas, guantes, juguetes, empaques, entre otros (FAO, 2004).

Figura 1.1. Látex de caucho natural.
(Antecedentes históricos del hule (caucho) en México, 2015)

El caucho natural es un polímero de alto peso molecular, químicamente se forma a partir de la polimerización de moléculas de isopreno creando una

macromolécula de configuración cis. El caucho natural está clasificado dentro del grupo de materiales poliméricos conocido como elastómeros y posee excelentes propiedades que permiten su uso en aplicaciones de alta ingeniería (González, Rodríguez, Valentín, Marcos y Posadas, 2006, p. 20). Además es el cuarto recurso natural más importante del mundo moderno, después del aire, el agua y el petróleo. Este material tiene una amplia gama de aplicaciones, existiendo en la actualidad al menos 40 000 productos diferentes y más de 400 dispositivos médicos fabricados con caucho natural (Cornish, 2014, p.3).

Los compuestos de caucho natural pueden elaborarse a partir de dos materias primas diferentes: el látex líquido, el cual es centrifugado para eliminar las impurezas, y el caucho natural seco que se obtiene al tratar el látex con ácido acético y que posteriormente es procesado en un molino de rodillos para obtener el material laminado (González et al., 2006, p. 20).

1.1.1.2 Vulcanización

La vulcanización fue descubierta por Goodyear en 1839, previo al desarrollo del concepto de macromoléculas propuesto por H. Staudinger en 1920. Desde entonces, las reacciones de reticulación de caucho natural con azufre han mejorado en cuanto a procesamiento y propiedades mecánicas gracias a las innovaciones sucesivas en acelerantes, activadores y retardadores. Actualmente, casi todos los productos de caucho natural son fabricados mediante este sistema de vulcanización (Ikeda, 2014, p.1).

El mecanismo de vulcanización y su aceleración dependen de la estructura del caucho, del tipo y concentración de acelerantes y activadores, así como también de la termodinámica de cada reacción. Los puentes químicos formados entre las cadenas del caucho durante el proceso de vulcanización pueden tener uno o varios átomos de azufre, de esta manera los enlaces generados durante el entrecruzamiento pueden ser mono, di o polisulfídicos, con una proporción que

está determinada entre otros factores por el sistema de vulcanización, el tiempo de curado y la temperatura (González et al., 2006, p. 20).

En la Figura 1.2 se observan los diferentes mecanismos de entrecruzamiento que se pueden formar como resultado de la vulcanización en el caucho natural.

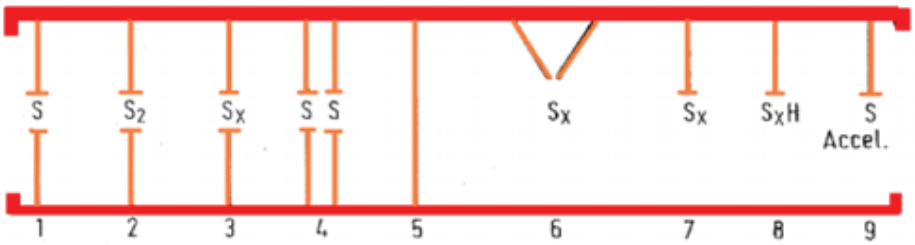


Figura 1.2. Diferentes estructuras formadas en la vulcanización. (1) Monosulfídico. (2) Disulfídico. (3) Polisulfídico. (4) Vecinal. (5) Reticulación C-C. (6) Modificación de cadenas cíclicas de azufre. (7) Cadenas de azufre. (8) Grupos tiol. (9) Enlaces con acelerantes (residuales)
(Urrego, 2014, p.11)

La fabricación de artículos de caucho implica una serie de procesos sofisticados previos a la vulcanización como son la masticación, formulación, mezclado, conformación y moldeo. La formulación de compuestos de caucho, consiste en seleccionar y combinar el caucho con aditivos para producir un compuesto con las propiedades químicas, físicas y mecánicas requeridas en el producto vulcanizado. Esta formulación generalmente contiene diferentes componentes con una función específica e impacto en las propiedades, procesabilidad y costos del producto final. Estos componentes pueden clasificarse en varias categorías: polímeros (caucho natural o sintético), sistemas de vulcanización (agente de vulcanización, acelerador, activador o inhibidor), cargas (reforzante, no reforzante), antidegradantes (antioxidante, antiozonante), lubricantes, pigmentos y otros aditivos especiales (Morton, 1999, p.23; Posada, Jaramillo, García, Villegas y Vargas, 2014, p.1).

El sistema de vulcanización (SV) es el encargado de crear la red entrecruzada entre las cadenas adyacentes del polímero en el compuesto de caucho durante la reacción de vulcanización. El SV comúnmente empleado es el de azufre y se clasifica de acuerdo a la relación entre la proporción de acelerante y azufre

presente en el compuesto de caucho. Los SV se dividen en: convencional cuando la proporción de acelerante y azufre varía entre 0,1-0,6; semi-eficiente entre 0,7-2,5 y eficiente entre 2,5-12,0 (Urrego, 2014, p.10).

Según González et al. (2006), el SV convencional, genera una red de entrecruzamientos homogénea formada principalmente por uniones polisulfídicas y carbono-carbono. Mientras que el SV eficiente produce enlaces monosulfídicos, dando lugar a una red con una distribución desigual de los entrecruzamientos, lo que resulta en un impedimento para la cristalización del caucho natural y por ende se produce una concentración de tensiones que provocan el fallo del material (p.27).

En la Figura 1.3 se puede observar la reacción de vulcanización convencional del caucho natural o poliisopreno con azufre.

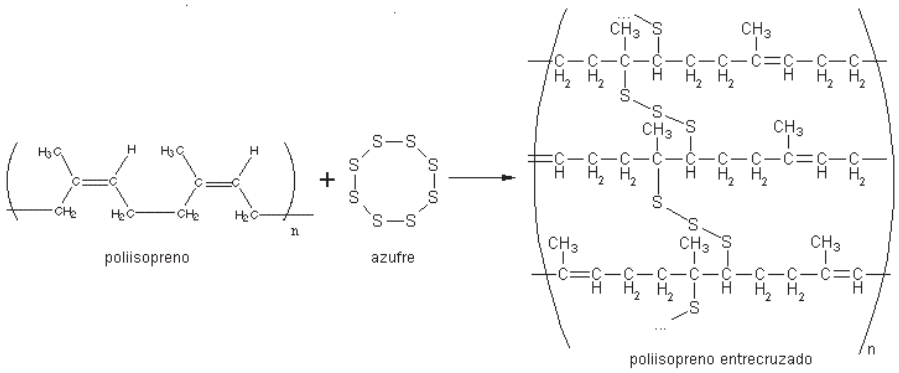


Figura 1.3. Vulcanización del poliisopreno con azufre
(Ojeda, 2012)

Durante la vulcanización ocurren los siguientes cambios: las largas cadenas de moléculas de caucho se entrecruzan por las reacciones con el agente vulcanizante (azufre) para formar estructuras tridimensionales; esta reacción transforma el caucho plástico en un producto elástico, el caucho es menos pegajoso, se vuelve insoluble y es más resistente al deterioro producido por el calor, la luz y procesos de envejecimiento (Morton, 1999, p.30). Dichas modificaciones hacen posible el uso del caucho como materia prima en la elaboración de una amplia gama de productos como neumáticos, suelas de

zapatos, mangueras entre otros (Isayev, 2014, p. 395). En la Figura 1.4 se observa la formación de la red tridimensional durante la vulcanización.

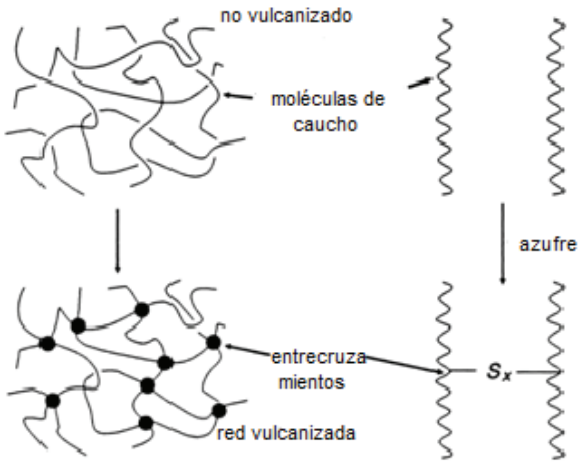


Figura 1.4. Formación de la red tridimensional
(Mark, Erman y Eirich, 2005, Capítulo 7)

Negro de humo

La mayoría de los elastómeros comerciales incluyen cargas, las cuales se emplean con el propósito de reducir costos o de mejorar propiedades. Un aditivo importante y comúnmente empleado como pigmento y refuerzo en la formulación de cauchos es el negro de humo. Este material producido por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo, es una forma de carbono amorfo con una relación superficie-volumen extremadamente alta (Castro, 2008, p.29).

El uso de negro de humo en las formulaciones de caucho tiene efectos sobre las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado, ya que estas cambian de acuerdo a la cantidad de negro de humo empleada. Así la dureza, la viscosidad, la resistencia a la tracción, a la abrasión y a la compresión aumentan conforme la cantidad de negro de humo incrementa, lo contrario sucede con la propiedad de elongación a la rotura, ya que disminuye (Noordermeer y Dierkes, 2015, p. 287).

1.1.1.3 Propiedades

El caucho natural vulcanizado es un material con propiedades que difieren ampliamente de las de la savia viscosa que se extrae del árbol de caucho *Hevea brasiliensis*. Para la fabricación de diversos productos es necesario vulcanizar el caucho crudo, los puentes de azufre que se forman entre las cadenas hidrocarbonadas producen un material con propiedades mecánicas y termoelásticas únicas.

En la Tabla 1.1 se presentan las propiedades químicas, físicas y mecánicas del caucho natural vulcanizado.

Tabla 1.1. Propiedades del caucho natural vulcanizado

PROPIEDADES GENERALES	Adhesión a metales	Excelente
	Adhesión a tejidos	Excelente
	Rango de temperatura de trabajo (°C)	-20 a 80
PROPIEDADES FÍSICAS	Rango de dureza (Shore A)	40 a 85
	Resistencia a la tracción máx. (MPa)	29,42
	Alargamiento de rotura máx. (%)	650
	Deformación permanente por compresión	Excelente
	Resiliencia	Excelente
	Resistencia eléctrica	Excelente
	Resistencia a la flexión	Buena-Excelente
	Resistencia a la abrasión	Buena
	Resistencia al desgarre	Excelente
	Resistencia al impacto	Excelente
RESISTENCIA AMBIENTAL	Oxígeno	Buena
	Ozono	No usar
	Agua y luz solar	Uso en casos especiales
	Agua / vapor	Excelente/Buena
	Álcalis diluidos / concentrados	Excelente/Pobre

Tabla 1.1. Propiedades del caucho natural vulcanizado **(continuación….)**

RESISTENCIA QUÍMICA		Ácidos diluidos / concentrados	Excelente/Pobre
		Hidrocarburos alifáticos	No usar
		Hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno)	No usar
		Hidrocarburos clorados, desengrasantes	No usar
		Cetonas, solventes oxigenados	Buena
		Alcoholes	Buena-Excelente
HINCHAMIEN-TO	**ACEITES**	Animales y vegetales	Uso en casos especiales
		Fuel oil	No usar
		Lubricantes sintéticos diester	No usar
		Lubricantes de bajo punto de anilina < 190 °C	No usar
		Lubricantes de alto punto de anilina > 190 °C	No usar
		Líquidos de freno base no hidrocarburo	Buena-Excelente
	FLUIDOS HIDRÁULICOS	Base hidrocarburo	No usar
		Hidro-glicol	Buena-Excelente
		Ester silicio	Buena-Excelente
		Ester fosfórico	Buena
	REFRIGERANTES	Amoniacal	Buena
		Cloruro de metilo	Uso en casos especiales

(El poliisopreno o caucho natural, 2003)

1.1.1.4 Producción y consumo de caucho natural

La producción de caucho natural es importante a nivel mundial, debido al continuo desarrollo de nuevos usos industriales para este material. Asia abarca el 93% de la producción mundial de caucho natural. Los principales productores son

Tailandia, Indonesia y Malasia. En cuanto a los países de América, solo Brasil alcanza el 1 % de la producción mundial (Grupo agroindustrial, 2013).
De acuerdo con datos del Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), la producción anual de Ecuador es de alrededor de 4 600 toneladas; no obstante, la demanda es de aproximadamente 12 700 toneladas, es decir existe un déficit aproximado del 70 %, el cual es cubierto con importaciones de esta materia prima. En tales circunstancias se podría abrir un espacio optimista para la demanda de caucho y la futura comercialización de productos con base de caucho en el país.

En cuanto al consumo total de caucho a nivel mundial se estima que aumentó un 0,7 % en 2015, lo cual denota un bajo crecimiento comparado con el del año 2014. Sin embargo, bajo el escenario del Fondo Monetario Internacional se prevé que el consumo de caucho aumente a un ritmo acelerado, y se pronostica que a partir del 2016 se experimente un crecimiento aproximado de 3,1 % anual (International Rubber Study Group, 2015).

1.1.1.5 Usos del caucho natural

Dentro de los usos del caucho natural se encuentran (Industrias Rodero SL., 2016):

- Por su resistencia a la abrasión, se utiliza para fabricar neumáticos y cintas trasportadoras.
- Por su flexibilidad, se usa frecuentemente para fabricar mangueras y rodillos de una amplia variedad de máquinas.
- Por su elasticidad, se usa en varios tipos de amortiguadores y mecanismos de máquinas para reducir las vibraciones.
- Por su resistencia al agua y a la mayoría de los productos químicos líquidos, se aprovechan para fabricar ropa impermeable, trajes de buceo, tubos de laboratorio y sondas para la administración de medicamentos,

revestimientos de tanques de almacenamiento, máquinas procesadoras y vagones aljibes para trenes.

- Por su resistencia a la electricidad, se utiliza en materiales aislantes, guantes protectores, carcasas de teléfonos, piezas de aparatos de radio, medidores y otros instrumentos eléctricos.

Comparado con el caucho vulcanizado, el caucho crudo tiene muy pocas aplicaciones. Se emplea en cementos, cintas aislantes, adhesivos y como aislante para mantas y zapatos (Acuña, Mancipe, Prada, Torres y Pérez, 2014).

1.1.2 RECICLAJE

1.1.2.1 Generalidades

A pesar de que el proceso de vulcanización es útil para la fabricación de diversos artículos de caucho también ha creado un grave problema ambiental, ya que a diferencia de los polímeros termoplásticos que pueden ser fácilmente reprocesados por calentamiento, los elastómeros, tales como el caucho vulcanizado no pueden ser reutilizados de la misma forma, debido a la formación de la red tridimensional de entrecruzamientos durante la reacción de vulcanización (Isayev, 2014, p. 395). Los desechos de caucho originados en las industrias que fabrican productos con base de látex de caucho natural comprenden alrededor del 10 - 15% del caucho consumido en los procesos de producción. La generación de estos desechos en las fábricas se debe a la naturaleza inestable del látex formulado y a las estrictas especificaciones de calidad de sus productos (Mathew, Singh, Nair y Thomas, 2001, p. 2137).

Por lo tanto, el desarrollo de tecnologías para el reciclaje de caucho vulcanizado es ambiental y económicamente importante debido a la creciente cantidad de desechos de caucho pos-industriales y pos-consumo. Para reciclar el caucho natural vulcanizado, los entrecruzamientos formados durante la vulcanización deben separarse selectivamente y las cadenas lineales del polímero deben ser

recuperadas. Durante el proceso de reciclaje el peso molecular del polímero se reduce resultando en una significativa pérdida de propiedades físicas, en comparación con las de un caucho virgen (Scuracchio, Waki y da Silva, 2007, p.894).

A pesar de ello, el caucho reciclado presenta ventajas en cuanto a procesabilidad como: tiempos de mezcla más cortos, menor consumo de energía, procesamiento más rápido por extrusión y calandrado, así como también tiempos de vulcanización más rápidos. Además, se logra disminución de costos y mejoramiento en algunas propiedades del material. De esta manera el reciclaje se convierte en el enfoque más deseable para resolver el problema de disposición de desechos de caucho natural (Abraham et al., 2011, p.52).

1.1.2.2 Aplicaciones del caucho reciclado

Hay ciertas limitaciones técnicas al emplear caucho desvulcanizado, debido a que sus propiedades físicas son inferiores comparadas con las de un material virgen. En muchos casos, esto puede limitar la cantidad de caucho desvulcanizado a emplearse en aplicaciones de alta tecnología tales como los neumáticos. No obstante, en productos que requieran propiedades mecánicas inferiores se podría emplear caucho desvulcanizado en grandes cantidades. Entre los productos que se pueden fabricar con caucho desvulcanizado se tiene: tacones y suelas de zapato, tubos, cintas transportadoras, moquetas, pisos para parques infantiles y pistas, capas inferiores de revestimientos para el suelo, varios perfiles moldeados y extruidos, entre otros (Isayev, 2013, p.751).

De acuerdo a los requerimientos técnicos, se pueden elaborar diferentes productos a partir de caucho desvulcanizado (Rajan, Dierkes, Joseph y Noordermeer, 2006, p.832):

- Productos que pueden fabricarse con 100 % de caucho desvulcanizado como: tubos, gomas, juntas, silent-blocks, alfombrillas, moquetas, etc.

- Productos que pueden fabricarse con un alto porcentaje de caucho desvulcanizado: cintas transportadoras, suelos especiales y técnicos, insumos para la industria del calzado, ruedas macizas de caucho, etc.
- Productos que pueden fabricarse con bajo porcentaje de caucho desvulcanizado: insumos para la industria automotriz.

1.1.2.3 Métodos de reciclaje

Los métodos principales para obtener caucho reciclado son:

- **Trituración:** el caucho es triturado en forma de granulado o polvo, y es empleado como carga en la fabricación de materiales compuestos. Además se puede emplear el caucho triturado para la elaboración de superficies como pavimento continuo en campos de juego y atletismo; y en el montaje de canchas sintéticas en campos de fútbol, golf, tenis, etc (Abraham et al., 2011, p.52).
- **Regeneración:** el caucho regenerado es el producto resultante cuando los desechos de caucho vulcanizado son tratados para producir un material plástico que pueda ser procesado fácilmente, formulado y vulcanizado con o sin la adición de cauchos naturales o sintéticos, es decir, se genera una recuperación viscoelástica del material (Morton, 1999, p.24). La regeneración puede ocurrir ya sea mediante la ruptura de los enlaces transversales existentes carbono-azufre en el polímero vulcanizado y/o mediante la escisión de la cadena principal del polímero (Abraham et al., 2011, p. 52).
- **Desvulcanización:** al igual que en el método de regeneración, el caucho puede ser reprocesado una vez que ha sido tratado. La diferencia radica en que en la desvulcanización se ataca a los enlaces de azufre en el caucho vulcanizado, es decir, los enlaces carbono-azufre (C-S) y azufre-azufre (S-S) se rompen selectivamente (Karger, Mészáros y Bárany, 2013, p.6).
- **Pirólisis**: convierte los desechos de caucho en aceite, negro de humo y gas. La pirólisis es un enfoque térmico para la recuperación de energía y

materiales básicos de los desechos de caucho. Este método implica la descomposición térmica de los cauchos en ausencia de aire y oxígeno. Se emplean tres diferentes rangos térmicos: por encima de 600 °C; entre 400 a 600 °C y por debajo de 300 °C (Abraham et al., 2011, p. 79). La pirólisis constituye una ruta alternativa para la reutilización de los desechos de caucho debido a los altos valores de energía potencial almacenada en los hidrocarburos. Sin embargo, la separación de los componentes como gases y aceites es una operación costosa y que inevitablemente libera sustancias tóxicas a la atmósfera (Isayev, 2014, p. 405).

De entre los métodos de reciclaje expuestos, se prefiere la desvulcanización, ya que esta permite la re-utilización del caucho en forma de material virgen. Este reciclaje realizado a partir de gránulos de caucho vulcanizado mediante el rompimiento de la estructura vulcanizada emplea diferentes técnicas (Abraham et al., 2011, p. 52; Kojima, Tosaka e Ikeda, 2004, p.84) las cuales se explican más adelante en forma detallada.

1.2 MÉTODO DE DESVULCANIZACIÓN

1.2.1 GENERALIDADES

En la vulcanización por azufre se da la formación de los enlaces C-S y S-S, y por lo tanto, se espera que durante la desvulcanización sólo ocurra la escisión de estos enlaces como se observa en la Figura 1.5. Sin embargo, es inevitable cierta rotura de la cadena principal del caucho (Abraham et al., 2011, p. 54). El objetivo de la desvulcanización es producir a partir de la estructura tridimensional entrecruzada inicial, insoluble e infusible del caucho vulcanizado, un material que vuelva a fundir para su reproceso. Lo cual implica que la estructura entrecruzada sea destruida, al menos parcialmente (Karger et al., 2013, p. 8).

Figura 1.5. Diferencias de las estructuras entre el caucho puro o virgen, vulcanizado y desvulcanizado.
(Mouri et al, 2000)

Cuando los elastómeros son sometidos a cualquier técnica de desvulcanización, se forman radicales libres entre las cadenas del polímero. La rotura de las cadenas moleculares en los polímeros bajo la aplicación de fuerzas mecánicas se lleva a cabo cuando la tensión supera el valor crítico de los enlaces covalentes entre los átomos (De, Isayev y Khait, 2005, p.701). No obstante, en la desvulcanización los radicales generados atacan selectivamente los enlaces C-S y S-S debido a sus bajas fuerzas de enlace comparadas con las de los enlaces carbono-carbono (C-C), carbono-hidrógeno (C-H) y carbono-carbono con doble enlace (C=C). Las fuerzas de dichos enlaces se presentan en la Tabla 1.2. Por lo tanto, durante el proceso de desvulcanización, la energía generada es empleada para romper los enlaces C-S y S-S, en lugar de los enlaces C-C, por lo que es recomendable trabajar a tiempos cortos y temperaturas bajas, es decir alrededor de 80°C máximo (Rooj, Basak, Maji y Bhowmick, 2011, p.385).

Tabla 1.2. Fuerzas de los enlaces presentes en el caucho vulcanizado.

Enlace	Fuerza de enlace (kJ/mol)
S-S	270
C-S	310
C-C	370
C-C en CH3-CH=CH2	378
C-H	416
C=C	621

(Karger et al., 2013, p.6; Rooj et al., 2011, p.385; Forrest, 2014, p.37)

1.2.2 TÉCNICAS DE DESVULCANIZACIÓN

1.2.2.1 Físicas

Los desechos de caucho son desvulcanizados con la ayuda de energía externa, como por ejemplo energía mecánica. Este proceso conduce a una cierta rotura de los enlaces de la cadena polimérica principal, y por tanto baja calidad del caucho después de la re-vulcanización (Thaicharoen, Thamyongkit y Poompradub, 2010, p.1177). Entre las técnicas de desvulcanización físicas se tiene:

- **Molienda a temperatura ambiente:** se realiza generalmente en un molino de rodillos o en un molino de sierra, el tamaño de partícula alcanzado y su distribución dependerán de la secuencia de molienda y del tipo de molino usado (Karger et al., 2013, p.4). El caucho obtenido adquiere una forma irregular, mayor rugosidad y área superficial, el rango de partícula está entre 0,075 mm a 0,5 mm (Peng, Jlanbo, Dong y Guanghong, 2011, p.260).
- **Molienda a alta temperatura (aproximadamente 130 °C):** esta molienda rara vez produce una desvulcanización sustancial y da como resultado partículas de 1 mm a 6 mm. Esta limitación se debe a la naturaleza viscoelástica y a la baja conductividad de calor del caucho (Karger et al., 2013, p.4).
- **Molienda criogénica:** el caucho es enfriado bajo su temperatura de transición vítrea (entre -30 a -80 °C). En este método las piezas congeladas son procesadas en un molino de impacto provocando su rotura. La forma del polvo de caucho obtenido es esférica con una superficie lisa. Una de las desventajas de este método es que el enfriamiento mediante nitrógeno líquido es muy costoso (Abraham et al., 2011, p. 68; Karger et al., 2013, p.4).

Una consideración importante es que la molienda a temperatura ambiente permite lograr mayor área específica en relación a los otros métodos de molienda (Karger et al., 2013, p.4).

1.2.2.2 Químicas

En este tipo de procesos se utilizan una gran variedad de agentes desvulcanizantes para la fabricación de caucho desvulcanizado. Los agentes comúnmente empleados son: disulfuros, tiofenoles, mercaptanos, compuestos inorgánicos (hidruro de litio, aluminio, fenil litio, metales alcalinos, cloruro ferroso) e hidracina (Thaicharoen et al., 2010, p.1177).

El principal inconveniente de esta técnica es que implica mecanismos de radicales, es decir el agente químico reacciona con los radicales generados por escisión de la cadena o de los entrecruzamientos, lo cual previene la recombinación de las moléculas. Esto implica altos costes de transformación, dificultad en cuanto a condiciones de los experimentos, baja eficiencia y un control limitado de los productos debido a complejos mecanismos y reacciones secundarias que se llevan a cabo tales como la isomerización y la reticulación. Las típicas concentraciones para los agentes químicos son de 0,5 % a 4,0 % en peso (Sadaka, Campistron, Laguerre y Pilard, 2012, p.817).

1.2.2.3 Mecano-químicas

En esta técnica se aplica una fuerza mecánica al caucho y se adiciona un agente desvulcanizante, generalmente el caucho es procesado en un molino de rodillos. Dicha técnica ha mostrado ser más eficiente en términos de propiedades mecánicas alcanzadas. Una consideración importante es que el caucho vulcanizado debe ser molido previo al tratamiento, se sugiere que el tamaño de partícula sea menor o igual a 8 mm (Vashchenko, 2013, p. 44).

Esta técnica mecano-química basada en tensión y reacciones químicas induce cambios en la estructura del caucho. Los enlaces del polímero al ser sometidos a tensión se distorsionan, provocando que los ángulos de enlace aumenten y su distancia se extienda. Una vez que la tensión impuesta excede la energía del enlace químico, ocurre la rotura del mismo, al ser los enlaces azufre-azufre los

más débiles, los entrecruzamientos de azufre del caucho vulcanizado pueden fácilmente ser separados (Zhang y Liang, 2007, p. 370). Por otro lado, el uso de agentes químicos permite la desvulcanización del caucho a temperaturas más bajas y menor tiempo, obteniéndose un producto con propiedades mecánicas superiores a las obtenidas por otras técnicas (Abraham et al., 2011, p. 60). Los agentes químicos orgánicos que reaccionan como radicales libres son: disulfuros, tioles y compuestos fenólicos; mientras que aquellos que rompen los entrecruzamientos de azufre por un mecanismo nucleófilo son: aminas y sus derivados (Forrest, 2014, p. 110). La ventaja de emplear técnicas mecano-químicas radica en que son procesos sencillos, no generan subproductos, poseen una alta capacidad e implican un costo relativamente bajo.

En el mecanismo de reacción propuesto por Beirakh, Kopylov y Goldstein (2004), el agente desvulcanizante consiste en una mezcla en seco de dos componentes, el primer componente está conformado por urea o un derivado mono, di o trisustituido de urea y el segundo componente es un ácido di carboxílico.

El agente desvulcanizante formado por urea y ácido oxálico reaccionan como se muestra en la Figura 1.6.

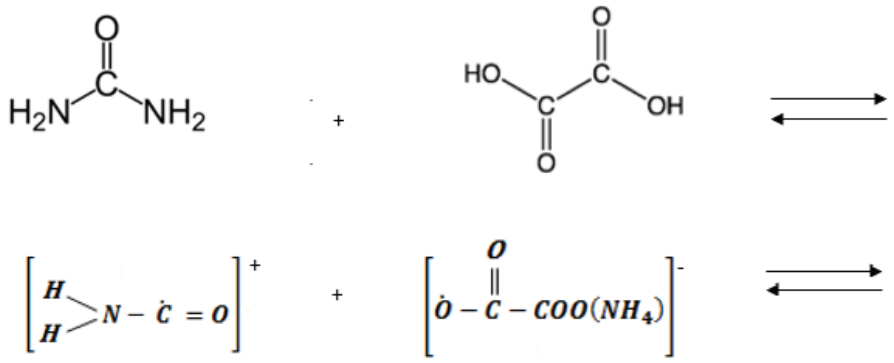


Figura 1.6. Reacción de disociación entre urea y ácido oxálico

El posible mecanismo de reacción del agente desvulcanizante con el caucho vulcanizado descrito por Beirakh et al. (2004), consta de 3 etapas:

- **Etapa 1: Generación de cationes orgánicos por el agente desvulcanizante**.

  El agente desvulcanizante contiene urea con tendencia a la disociación y formación de un catión orgánico y una amina; mientras que el ácido oxálico actúa como promotor de disociación de la urea, de manera que éste contiene un grupo funcional que constituye un aceptor de dicha amina.
- **Etapa 2: Desvulcanización**

  La estructura polimérica del elastómero es sometida a tensión y en este estado se trata con los cationes generados por el agente desvulcanizante, los cuales rompen selectivamente los enlaces C-S y S-S, con un menor efecto en los enlaces C-C. La amina ataca al S y rompe los enlaces C-S y S-S, actuando como un catalizador. El anión del ácido ocupa los carbonos con radical libre. Finalmente la amina se neutraliza con los azufres.
- **Etapa 3: Re-vulcanización**

  Por efecto de la temperatura se rompen los enlaces formados por el agente desvulcanizante para volver a formar los enlaces de entrecruzamiento durante el proceso de re-vulcanización.

1.2.2.4 Biotecnológicas

En esta técnica la desvulcanización se lleva a cabo mediante la biodegradación del polvo de caucho, la cual se efectúa gracias a las reacciones de oxidación-reducción de diferentes especies de bacterias como: *Thiobacillus, Acidithiobacillus*, *Nacardia* entre otras. La eficiencia y la velocidad de desvulcanización es función del tamaño de partícula (Thaicharoen et al., 2010, p.1177). Uno de los obstáculos con esta técnica es que implica organismos vivos, los cuales se ven afectados por el ambiente en el cual son cultivados. La biodegradación de caucho es un proceso lento, puesto que las bacterias en crecimiento utilizan al caucho como su única fuente de carbono, por lo tanto, los períodos de incubación se extienden durante semanas o incluso meses (Chu et al., 2013, p.1724).

1.2.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LA DESVULCANIZACIÓN

Existen varios mecanismos de desvulcanización descritos en literatura, no obstante, ninguno de ellos ha logrado obtener un material idéntico al caucho virgen. Esto se debe a que durante el proceso de desvulcanización, no solo los entrecruzamientos se rompen, sino también cierta parte de la cadena principal del caucho, lo cual provoca la disminución de su peso molecular y consecuente pérdida de propiedades. Más aún, las condiciones del proceso de re-vulcanización también pueden ser influenciadas por el cambio en el peso molecular. Por lo tanto, antes de emplear el caucho desvulcanizado en la elaboración de diferentes productos, es necesario una caracterización completa de sus propiedades antes y después del tratamiento de desvulcanización. De esta manera, se podrá elegir la mejor aplicación del material obtenido y comprender los cambios ocurridos en el caucho durante el proceso de desvulcanización (Scuracchio et al., 2007, p. 893).

Generalmente se realizan análisis de morfología, determinación de densidad de entrecruzamiento, espectroscopía infrarroja, cromatografía de exclusión y determinación de propiedades térmicas, mecánicas y de curado. Cada uno de los cuales se describe a continuación:

- **Morfología:** la morfología de los vulcanizados antes y después de la desvulcanización se evalúa en un microscopio electrónico de barrido. Se aplica una capa delgada de aleación paladio-oro sobre la muestra para evitar la carga en la superficie. Mediante este análisis se puede observar los cambios físicos producidos, así como la determinación de la superficie específica del caucho (Forrest, 2014, p. 110).
- **Determinación de densidad de entrecruzamiento:** como una consecuencia de la desvulcanización, el caucho desvulcanizado disminuye su densidad de entrecruzamiento, es decir, aumenta su parte soluble. Para determinar la densidad de entrecruzamiento se usa la ecuación de Flory-Rehner (Karger et al., 2013, p. 9). Paralelamente se puede evaluar el grado de desvulcanización de los desechos de caucho mediante la determinación

de la fracción soluble, mientras más alto sea el contenido de fracción soluble más eficiente será el proceso de desvulcanización. La fracción soluble del caucho vulcanizado y desvulcanizado se determinan por extracción Soxhlet, método que emplea tolueno como disolvente (Hassan, Aly, Aal, El-Masry y Fathy, 2013, p. 1724). Un punto importante a destacar es que la desvulcanización del caucho produce también la escisión de la cadena principal, lo cual aumentará la fracción soluble, por lo que el resultado que se obtiene podría ser impreciso, ya que no corresponderá solamente al rompimiento de los entrecruzamientos. A fin de garantizar que el aumento en la fracción soluble se deba a la rotura de los entrecruzamientos, el peso molecular de la fracción soluble se debe determinar usando la técnica de cromatografía de exclusión molecular (Forrest, 2014, p.107).

- **Cromatografía de exclusión molecular (GPC):** se emplea para estudiar la rotura de las cadenas poliméricas durante la desvulcanización, ya que permite la medición del peso molecular, especialmente de la distribución de peso molecular para la parte soluble del vulcanizado y del desvulcanizado (Forrest, 2014, p.107).
- **Viscosidad Mooney:** la procesabilidad en estado fundido puede ser caracterizada por la viscosidad Mooney siguiendo la norma ASTM D 1646, esta propiedad también está relacionada con el peso molecular del polímero (Karger et al., 2013, p.8).
- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC):** se emplea para determinar las temperaturas de transición vítrea (T_g) del caucho natural virgen y re-vulcanizado. Se realiza bajo atmósfera de nitrógeno**,** la T_g debe variar en el re-vulcanizado como indicio de un cambio en la densidad de entrecruzamiento, debido a los sitios activos de entrecruzamiento presentes en el caucho desvulcanizado, los cuales forman nuevos entrecruzamientos durante la re-vulcanización. Esto quiere decir que los cambios en la densidad de entrecruzamiento son más dependientes en la re-vulcanización que durante la desvulcanización del caucho (Kumnuantip y Sombatsompop, 2003, p.3171).

- **Propiedades mecánicas:** las propiedades mecánicas del caucho re-vulcanizado son dependientes del grado de desvulcanización producido y del tiempo de re-vulcanización (Zhang y Liang, 2007, p.376). No obstante, también se ven afectadas por la proporción de caucho desvulcanizado empleado, puesto que a medida que esta proporción aumenta, el módulo, la pérdida por abrasión, la deformación permanente por compresión y la dureza también incrementan; sucediendo lo contrario con la resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, resistencia al desgarro y a la flexión, ya que disminuyen (Abraham et al., 2011, p. 60). Las propiedades de esfuerzo-deformación se miden según la norma ASTM D 412. La dureza de los re-vulcanizados se evalúa con un durómetro Shore tipo A de acuerdo con la norma ASTM D 2240, lo cual permite la estimación de la rigidez del material.
- **Propiedades de curado:** se emplea para definir el tiempo óptimo de curado. Se realiza de acuerdo a la norma ASTM D 2084 en un reómetro a 150 °C por 10 minutos, en el reograma obtenido se observa el torque mínimo y máximo con el tiempo (Thaicharoen et al., 2010, p.1177).
- **Termogravimetría (TGA):** mediante este análisis se muestra la composición, degradación y comportamiento de termo-oxidación de la muestra a analizar (Scuracchio et al., 2007, p. 893).
- **Espectroscopía infrarroja en modo reflectancia total atenuada (FTIR-ATR):** generalmente se analiza el espectro FTIR-ATR en el rango de 4000 a 400 cm^{-1}. La banda característica del enlace S-S correspondiente al número de onda 556 cm^{-1}, la cual está presente en muestras de caucho vulcanizado. La intensidad de dicha banda disminuye con el tratamiento de desvulcanización debido a la rotura de este enlace, como se puede observar en la Figura 1.7, por lo que se infiere que la desvulcanización principalmente se lleva a cabo debido a la rotura de los enlaces C-S y S-S, en cambio la intensidad de la banda que aparece a 1376 cm^{-1} atribuida a la vibración del radical metil se mantiene constante, al igual que la vibración del radical metileno a 1442 cm^{-1} (Rooj et al., 2011, p.389).

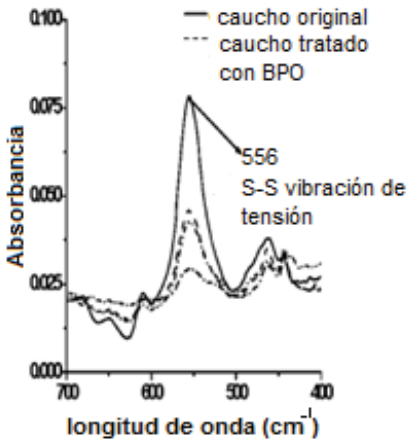


Figura 1.7. Espectros FTIR-ATR de caucho natural
(Rooj et al., 2011, p.389).

Los grupos funcionales presentes en el caucho natural dependerán de su estructura química, la cual se muestra en la Figura 1.8. Durante el proceso de desvulcanización suceden cambios en la estructura química del caucho, los cuales se presentan en la Tabla 1.3.

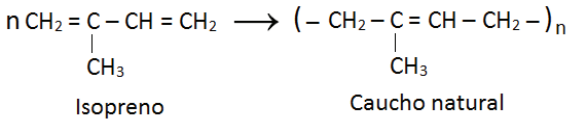


Figura 1.8. Estructura química del caucho natural

Tabla 1.3. Grupos funcionales presentes en el caucho desvulcanizado

Número de onda (cm^{-1})	**Grupo funcional**	**Cambios producidos**	**Referencia Bibliográfica**
550 - 450 556	S-S vibración de tensión	Baja intensidad (casi desaparece)	Stuart, 2004, p.86 Rooj et al., 2011, p.389
700 - 600 675	C-S vibración de tensión	Baja intensidad (casi desaparece)	Stuart, 2004, p.86 Martínez, 2006, p.84
833 - 840	cis C=C	Ninguno	Stuart, 2004, p.86 Velásquez y Giraldo, 2014, p.225

Tabla 1.3 Grupos funcionales presentes en el caucho desvulcanizado **(continuación…)**

Número de onda (cm^{-1})	**Grupo funcional**	**Cambios producidos**	**Referencia Bibliográfica**
885, 1 370, 1 665	Banda característica del caucho poliisopreno	Se mantienen constantes, no cambian significativamente	Norma ASTM D3677, 2015
1 064 - 1 096	-CH2 flexión simétrica fuera del plano	Se mantienen constantes, no cambian significativamente	Velásquez et al., 2014, p.225
1 375	-CH3 (metil) deformación asimétrica	Se mantienen constantes, no cambian significativamente	Norma ASTM D3677, 2015 Salomon et al., 1954, p. 182 Velásquez et al., 2014, p.225
1 442	-CH2- (metileno) vibración de flexión asimétrica	Se mantienen constantes, no cambian significativamente	Norma ASTM D3677, 2015 Salomon y Van Der Schee, 1954, p. 182 Velásquez et al., 2014, p.225
1 660	C=C vibración de tensión	Aumenta ligeramente o se mantiene constante	Zhang y Liang, 2009, p. 414 Salomon et al., 1954, p. 182 Velásquez et al., 2014, p.225
2 959, 2 920, 2 850	Bandas características de la cadena principal (deformación de tensión asimétrica del C-H en el grupo CH_3, tensión asimétrica y simétrica del CH_2)	Se mantienen constantes, no cambian significativamente	Velásquez et al., 2014, p.225
3 300 - 2 500	O-H vibración de tensión	Aparecen debido a una degradación oxidativa, o puede ser indicio de humedad	Zhang y Liang, 2009, p. 414 Sadaka et al., 2012, p. 820

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los desechos de látex de caucho natural vulcanizado (DL) empleados en la presente investigación provienen de la etapa de pos-producción de máscaras para disfraces y fueron proporcionados por Comercializador Valquiria Cía. Ltda. Los DL a procesarse fueron sometidos a un muestreo al azar de diferentes lotes de producción de la fábrica, con el fin de que la muestra sea representativa.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA A EMPLEARSE: DESECHOS DE LÁTEX DE CAUCHO NATURAL VULCANIZADO

Para la determinación de las características mecánicas y químicas de los DL se realizaron diferentes análisis, los cuales se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Métodos aplicados para la caracterización de la materia prima.

Parámetro	Método
Ensayo de tracción-deformación	ASTM D412*:* Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension
Ensayo de dureza Shore A	ASTM D2240: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness
Análisis de espectroscopía infrarroja	ASTM D3677-10e1: Standard Test Methods for Rubber - Identification by Infrared Spectrophotometry
Análisis termogravimétrico	ASTM E1131-08: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry

Debido a la naturaleza de los DL (tiras de forma irregular, rebabas y recortes de geometría variable) provenientes de la elaboración y acabado de máscaras de látex, no se pudo troquelar las probetas requeridas por la norma ASTM D412, para realizar los ensayos mecánicos de tracción-deformación. Por tal motivo la fábrica proporcionó una lámina de látex de caucho natural vulcanizado elaborada a las mismas condiciones que los desechos originales. Con la finalidad de corroborar la igualdad de propiedades entre los desechos y la lámina, se

realizaron a ambas muestras: análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja y ensayo de dureza. Los DL se muestran en la Figura 2.1.

Figura 2.1. Desechos de látex de caucho natural vulcanizado

2.1.1 ENSAYO DE TRACCIÓN-DEFORMACIÓN

Los ensayos de tracción-deformación se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D412, en una máquina de ensayos universal marca Instron, modelo 3365. Se utilizó el troquel de molde C para la elaboración de las probetas. La velocidad del ensayo fue de 500 mm/min. Los resultados fueron procesados con el software *Bluehill versión 3.62.*

2.1.2 ENSAYO DE DUREZA SHORE A

Los ensayos de dureza se realizaron acorde a la norma ASTM D2240. Se empleó un durómetro Shore A, marca Ceast, modelo 43950.

2.1.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

Se identificó las principales bandas de absorción del caucho isopreno de acuerdo a la norma ASTM D3677 y a literatura especializada. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Sprectrum One. Los grupos funcionales presentes en los DL fueron analizados en el rango de 4 000 a 620 cm^{-1}, a una resolución de 4 cm^{-1}, con 81 barridos. Los resultados se procesaron con el software *Spectrum V3.02.*

2.1.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El procedimiento se realizó de acuerdo a la norma ASTM E11-31. Se pesó aproximadamente 10 mg de muestra y se la colocó en el portamuestras de la termobalanza marca Shimadzu, modelo TGA-50 115V. La prueba se llevó a cabo con una tasa de calentamiento de 10 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 800 °C, se empleó un flujo de nitrógeno de 50 mL/min. Los resultados fueron procesados con el software *TA-50WS.*

2.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL AGENTE DESVULCANIZANTE Y DEL TIEMPO DE RE-VULCANIZACIÓN

2.2.1 MOLIENDA Y TAMIZADO

Los DL fueron molidos en un molino de cuchillas marca Shini, modelo S6-2348E(S). La molienda duró 5 minutos, se repitió esta operación tres veces. Posteriormente, se separó el material de acuerdo al tamaño de partícula, con un tamiz N° 4 en un agitador mecánico por 10 minutos. El material que no cumplió con el tamaño de partícula fue reprocesado y tamizado nuevamente.

2.2.2 DESVULCANIZACIÓN

2.2.2.1 Preparación del agente desvulcanizante

Se eligió el agente desvulcanizante de acuerdo a bibliografía y a la disponibilidad de los reactivos en el mercado nacional. El agente desvulcanizante estuvo compuesto por una mezcla de urea, grado USP y ácido oxálico de 99,6 % de pureza. Se determinó la masa de cada reactivo de acuerdo a su composición y concentración, los cálculos correspondientes se detallan en el ANEXO I.

Las composiciones del agente desvulcanizante ensayadas y representadas como la relación molar urea/ácido oxálico fueron: 1/2, 1/1 y 2/1. En tanto que las concentraciones en peso del agente desvulcanizante ensayadas fueron: 1 %, 3 % y 5 %. Una vez pesadas las cantidades de cada reactivo, estas se mezclaron, constituyéndose en el agente desvulcanizante a emplearse en la investigación.

2.2.2.2 Desvulcanizado

Los desechos molidos se mezclaron con el agente desvulcanizante y se cargaron en el molino de cauchos, marca Collin, modelo W 100T. Se trabajó con la apertura mínima admisible de los rodillos (0,1 mm) y a la velocidad de giro máxima (15 rpm), ya que de esta forma se logró el mayor contacto y tensión entre el caucho y el agente desvulcanizante. La temperatura del molino fue 20 °C. Se procesó el material durante 15 ciclos, entendiéndose como un ciclo el paso del material a través de los rodillos mediante carga manual.

El proceso de desvulcanización se produjo por acción mecánica de la fuerza de cizallamiento producida en el molino y acción química del agente desvulcanizante, obteniéndose así el caucho desvulcanizado (CD).

2.2.3 RE-VULCANIZADO

Para re-vulcanizar el CD, se fijó la temperatura de la prensa calefactada marca Carver, modelo 4128, en 150 °C. Se pesó alrededor de 28 g de CD y se colocó en un molde rectangular, cuyas dimensiones fueron 116 mm de largo, 112 mm de ancho y 2 mm de espesor. Se prensó el material a 21 MPa durante los diferentes tiempos de re-vulcanización. Los tiempos ensayados fueron: 5, 8 y 11 minutos.

2.2.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para determinar la influencia de los parámetros: composición del agente desvulcanizante, concentración del agente desvulcanizante y tiempo de re-vulcanización, se empleó un diseño experimental factorial multinivel 3^3 con dos réplicas.

Se trabajó con tres factores, de tres niveles cada uno, los cuales se detallan en la Tabla 2.2 con su respectiva denominación en el diseño.

Tabla 2.2. Factores y niveles del diseño experimental

Etapas del proceso	Factores	Niveles	
Desvulcanización	Composición del agente desvulcanizante (relación molar: urea/ácido oxálico)	½	-1
		1/1	0
		2/1	1
	Concentración del agente desvulcanizante respecto a la cantidad de caucho a reciclarse	1 %	-1
		3 %	0
		5 %	1
Re-vulcanización	Tiempo de re-vulcanización	5 min	-1
		8 min	0
		11 min	1

2.2.4.1 Métodos de evaluación

Se realizó un análisis de los grupos funcionales característicos del caucho natural en las muestras de CD por FTIR-ATR, en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Sprectrum One, en el rango de 4 000 a 620 cm^{-1}, a una resolución de 4 cm^{-1}, con 81 barridos. A partir de dicho análisis, se determinó el grado de desvulcanización obtenido en cada uno de los tratamientos del diseño experimental, para lo cual, se cuantificó la intensidad de la banda del enlace C-S a 669,78 cm^{-1}.

En todos los tratamientos, como respuesta experimental del diseño se valoró el proceso a través de las pruebas mecánicas: resistencia a la tracción y elongación a la rotura del caucho re-vulcanizado. Los resultados del análisis estadístico fueron procesados por el programa *Statgraphics* con el 95 % de confianza. Se realizó un análisis de varianza, para determinar la variabilidad de los valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura del caucho re-vulcanizado para cada uno de los factores estudiados. Se comprobó la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental a través de la determinación de los valores-P, en donde valores menores a 0,05 prueban la significancia estadística de un factor. De igual manera, se analizó el diagrama de Pareto, gráficas de efectos principales e interacciones para cada respuesta experimental. Finalmente, se determinó la mejor combinación de niveles de los factores estudiados.

2.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE DISTINTAS FORMULACIONES DE CAUCHO RECICLADO

Se evaluó mecánicamente formulaciones de caucho reciclado, las cuales consistieron en mezclas de caucho natural virgen (CNV) formulado y caucho desvulcanizado (CD) en diferentes proporciones. Es decir, se reemplazó una fracción de CNV con CD para obtener un caucho reciclado de mejores propiedades mecánicas. Para esto, se preparó el CD empleando las condiciones

óptimas de operación determinadas por los resultados obtenidos a partir del diseño experimental.

2.3.1 FORMULACIÓN

Se elaboraron dos formulaciones estándar de caucho natural virgen, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D3184-11, las dos formulaciones difirieron en la presencia del aditivo negro de humo, las cuales se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Formulaciones de caucho natural virgen

	pHR*	
Material	**Formulación 1**	**Formulación 2**
Caucho natural seco	100,00	100,00
Negro de humo N-660	35,00	0,00
N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS)	0,35	0,35
Disulfuro de Tetrametil Tiuram (TMTD)	0,35	0,35
Oxido de Zinc (99,67 %)	5,00	5,00
Azufre resublimado	2,25	2,25
Ácido esteárico (grado técnico)	2,00	2,00

(ASTM D 3184 – 11, 2015, p.1)
*pHR: partes en peso de cada uno de los componentes de una formulación relativa a 100 partes en peso de un polímero presente en la formulación.

2.3.2 MEZCLADO

El mezclado de CD y CNV para obtener el caucho reciclado se llevó a cabo en el molino de rodillos a una temperatura de 50 °C, con una apertura mínima (0,1 mm) y velocidad máxima (15 rpm). Se incorporó el CNV de formulación estándar al molino, después se añadió el CD paulatinamente hasta obtener una mezcla homogénea, el mezclado duró aproximadamente 10 minutos. Se ensayaron tres mezclas CD /CNV que fueron: 90 % CD /10 % CNV; 80 % CD /20 % CNV y 70 % CD /30 %CNV, tanto para el CNV de la formulación 1 como el de la formulación 2.

Una vez obtenidas las mezclas, se pesó 28 g del material, se colocó en un molde y se procedió con la vulcanización.

2.3.3 EVALUACIÓN MECÁNICA DE LAS MEZCLAS

Se realizaron ensayos de tracción-deformación bajo la norma ASTM D412 y ensayos de dureza bajo la norma ASTM D2240 a los cauchos reciclados vulcanizados de cada mezcla. Adicionalmente, se evaluó la influencia de la presencia de negro de humo sobre el comportamiento mecánico.

2.4 CARACTERIZACIÓN DEL CAUCHO RECICLADO OBTENIDO

Se comparó el comportamiento mecánico de los cauchos reciclados vulcanizados obtenidos, respecto a los desechos de látex y los cauchos naturales vírgenes de formulación estándar. De igual manera, se determinó el porcentaje de pérdida de propiedades mecánicas durante el proceso de reciclaje.

Posteriormente, se consideró importante realizar un análisis termogravimétrico de una muestra de caucho desvulcanizado, al igual que de las muestras de las mezclas de CNV/CD seleccionadas con la finalidad de conocer la manera en que se ve afectado el comportamiento térmico del caucho reciclado respecto al caucho estándar.

Finalmente, con base a los resultados de la evaluación mecánica de los cauchos reciclados, se determinaron las posibles aplicaciones de los materiales obtenidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA A EMPLEARSE: DESECHOS DE LÁTEX DE CAUCHO NATURAL VULCANIZADO

3.1.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la Tabla 3.1 se exhiben los valores de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza, tanto de los desechos como de la lámina de látex de caucho natural vulcanizado, los mismos que guardan relación con los valores referenciales de propiedades mecánicas del caucho natural vulcanizado, según literatura mostrados en la Tabla 1.1. Al comparar el valor de dureza, se puede apreciar que este valor es mayor en los desechos que en la lámina, con lo cual se presume que hubo una ligera diferencia de cargas inorgánicas entre las formulaciones de látex empleadas en cada muestra.

Tabla 3.1. Propiedades mecánicas de los desechos y la lámina de látex de caucho natural vulcanizado

Propiedad mecánica	Desechos	Lámina
Resistencia a la tracción (MPa)	N/A	17,9 ± 0,6
Elongación a la rotura (%)	N/A	1 160,0 ± 8,5
Dureza Shore A	51,2 ± 0,3	50,6 ± 0,6

$\bar{x} \pm \sigma \ (n = 5)$

3.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En el termograma obtenido para los desechos de látex de caucho natural vulcanizado observado en la Figura 3.1 se puede apreciar que la temperatura inicial de descomposición fue de 164,15 °C, mientras que la temperatura de descomposición correspondiente a la mayor pérdida de masa fue de 350,23 °C. Con lo que se puede decir que no hubo ningún riesgo de descomposición del

elastómero durante el proceso de desvulcanización y re-vulcanización, ya que dichos procesos se realizaron aproximadamente a 47 °C y 150 °C, respectivamente.

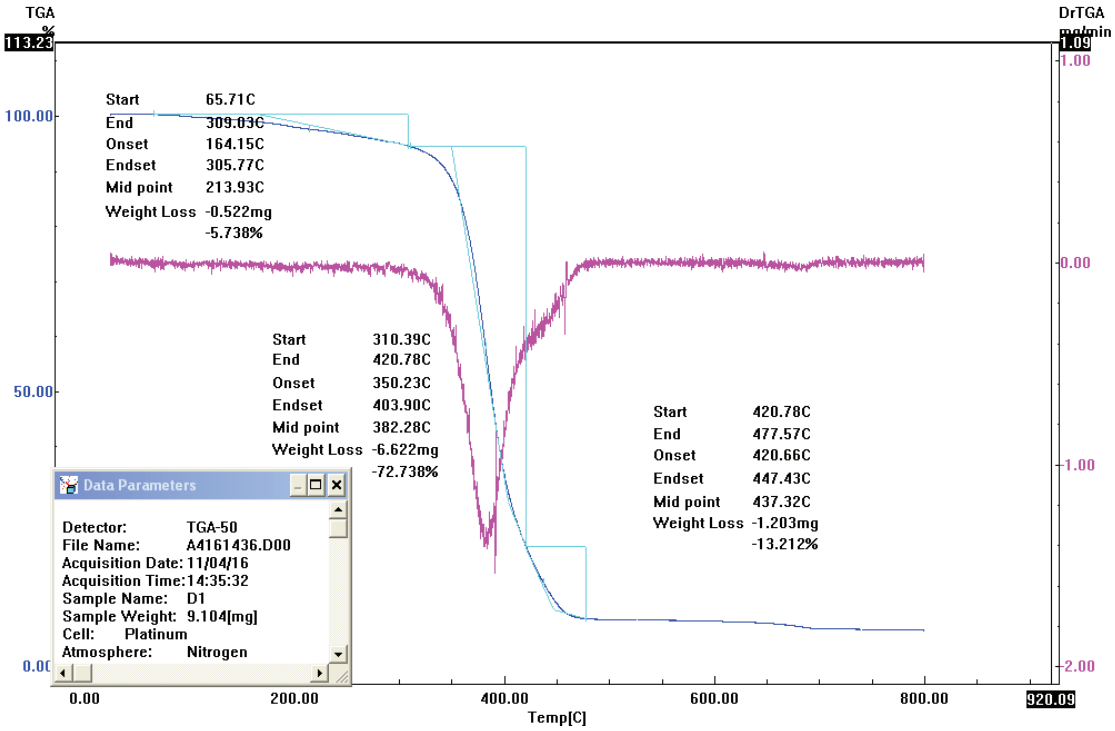


Figura 3.1. Termograma por TGA de los desechos de látex de caucho natural vulcanizado

De igual forma, se compararon los termogramas de los desechos y la lámina de látex de caucho vulcanizado mostrados en la Figura 3.2, cuyas curvas sugieren una descomposición similar; no obstante, se realizó una comparación cuantitativa. El termograma de la lámina se encuentra en el ANEXO II.

En la Tabla 3.2 se exhiben las diferentes pérdidas de masa que sufren los desechos y la lámina de látex de caucho natural vulcanizado a distintos rangos de temperatura (número de descomposición). En ambos casos se observan tres descomposiciones. La primera descomposición que tiene lugar aproximadamente hasta los 300 °C corresponde a la presencia de humedad y compuestos volátiles como plastificantes, ayudas de proceso y antioxidantes presentes en la formulación del látex. La segunda descomposición que ocurre aproximadamente

hasta los 450 °C, corresponde al polímero, es decir, al caucho natural, y es la que registró la mayor pérdida de masa. Finalmente, la tercera descomposición presenta la última pérdida de masa desde los 480 °C hasta los 800 °C y corresponde a cargas inorgánicas (Kleps, Piaskiewicz y Parasiewicz, 2000, p. 274).

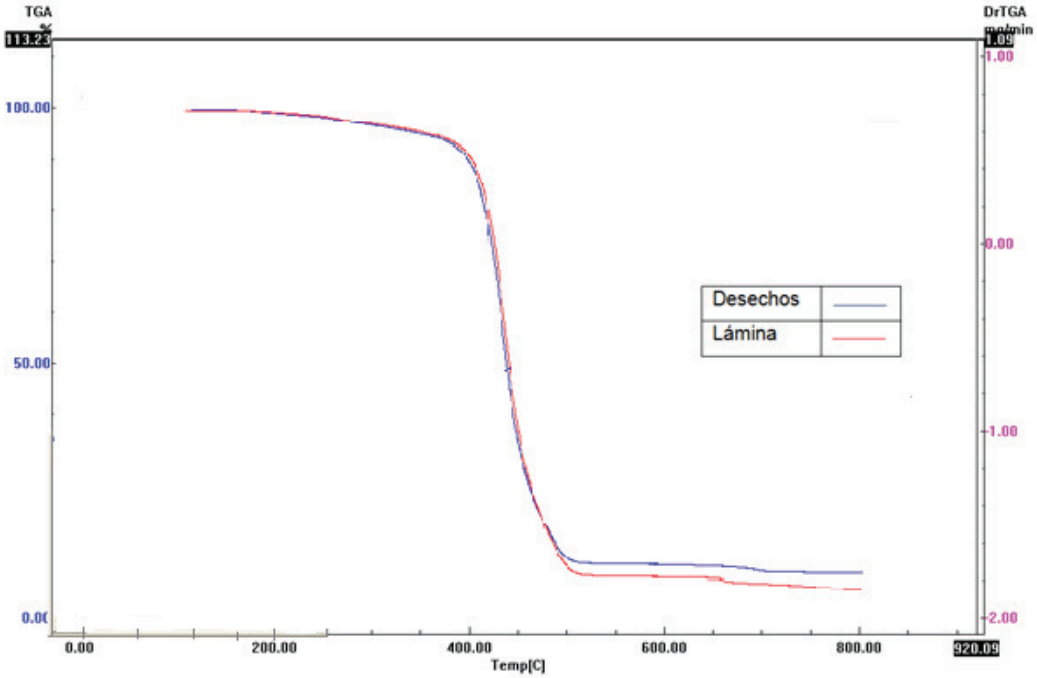


Figura 3.2 Termograma por TGA de los desechos y la lámina de látex de caucho natural vulcanizado

Evidentemente, las diferencias más significativas entre las muestra de los desechos de látex (DL) y de la lámina, se observan en la primera y última descomposición. Lo cual se deduce al comparar las temperaturas iniciales de la primera descomposición, las cuales difieren aproximadamente en 18 °C, esto sugiere que hubo alguna alteración, en la formulación del látex (cantidad empleada de ayudas de proceso como aceites y antioxidantes), en la humedad de las muestras o a su vez en las condiciones de vulcanización. Por otro lado, en las pérdidas de masa final correspondientes a cargas inorgánicas, se aprecia que los DL tienen aproximadamente un 2 % más cargas inorgánicas que la lámina, este

resultado explica la diferencia existente en los valores de dureza determinados previamente en la caracterización mecánica.

Tabla 3.2. Temperaturas de descomposición y pérdidas de masa para los desechos y la lámina de caucho natural vulcanizado

	Número de descomposición	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Pérdida de masa (%)
DESECHOS	1	164,15	305, 77	5,74
	2	350,23	477,43	85,95
	3	480,00	800,00	8,31
LÁMINA	1	181,84	306,56	4,90
	2	357,21	452,93	89,16
	3	480,00	800,00	5,94

3.1.3 ANÁLISIS DE GRUPOS FUNCIONALES POR ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

Para la identificación del tipo de caucho presente en los desechos vulcanizados, se compararon las bandas características presentes en el espectro de los DL indicado en la Figura 3.3, con las citadas en la norma ASTM D3667. Las bandas identificadas fueron: 834,67 cm^{-1}, 888,16 cm^{-1}, 1 375,79 cm^{-1} y 1 661,45 cm^{-1}. Por lo tanto, se comprobó que se trataba de un caucho isopreno de configuración cis.

En la Tabla 3.3 se detallan las bandas características del caucho natural presentes en el espectro de los DL, las cuales concuerdan con los valores reportados en literatura.

Cabe mencionar que se admitió una variación de hasta 5 cm^{-1} respecto a los valores referenciales para la identificación de cada una de las bandas (Hummel, 2012, p.10).

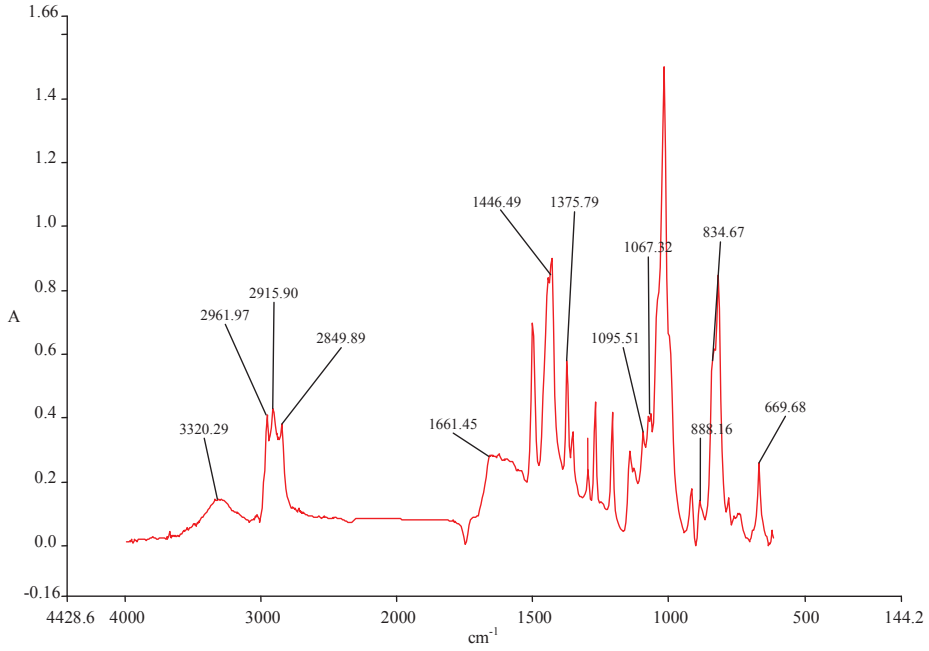


Figura 3.3. Espectro de los desechos de látex de caucho natural vulcanizado

Tabla 3.3. Resultados del análisis de grupos funcionales presentes en el espectro de los desechos de látex de caucho natural vulcanizado

Número de onda (cm^{-1})	**Grupo funcional**
3 320,29	O-H (vibración de tensión)
2 961,97	Bandas características de la cadena principal (tensión asimétrica del C-H en el grupo CH_3, tensión asimétrica y simétrica del CH_2)
2 915,90	
2 849,89	
1 661,45	C=C (vibración de tensión)
1 446,49	$-CH_2-$ (vibración de flexión asimétrica)
1 375,79	$-CH_3$ (deformación asimétrica)
1 095,51	$-CH_2$ - (flexión simétrica fuera del plano)
1 067,82	
888,16	Banda característica del caucho poliisopreno
834,67	Banda característica de la configuración cis
669,68	C-S (vibración de tensión)

De la misma manera que en los análisis anteriores, se compararon los espectros de los DL y la lámina para observar posibles diferencias entre sus grupos funcionales.

En la Figura 3.4, los enlaces relacionados a la vulcanización, C=C a 1 661,45 cm^{-1} y C-S a 669,74 cm^{-1}, presentan diferencias en su intensidad, observándose una mayor intensidad en el enlace C=C y una menor intensidad en el enlace C-S para el espectro de la lámina.

Esto sugiere que se alcanzó un menor grado de formación de entrecruzamientos durante la vulcanización, causado posiblemente por una variación en las condiciones de vulcanización, tales como tiempo o temperatura de vulcanización.

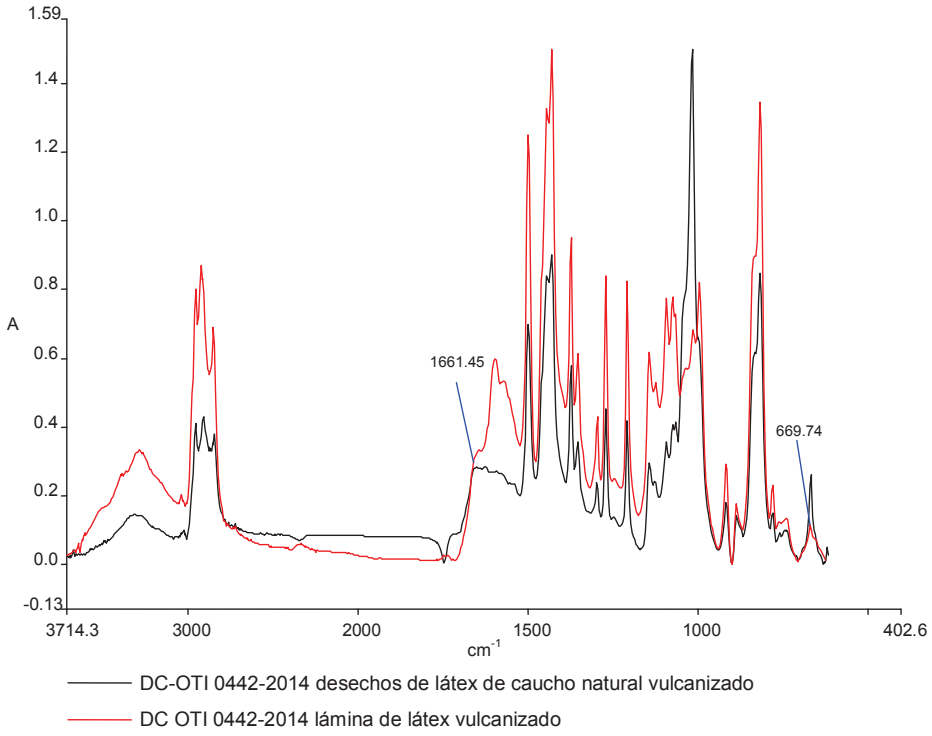


Figura 3.4 Espectros de los desechos y de la lámina de látex de caucho natural vulcanizado

3.2 DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL AGENTE DESVULCANIZANTE Y DEL TIEMPO DE RE-VULCANIZACIÓN

3.2.1 ANÁLISIS DE LOS GRUPOS FUNCIONALES EN LA DESVULCANIZACIÓN

En la Figura 3.5, al comparar los espectros del látex sin vulcanizar y de los DL desvulcanizados, se observó cierta similitud, puesto que los espectros se superponen, este resultado es totalmente esperado, ya que de esta forma se deduce que el caucho desvulcanizado retornó a su estructura inicial, es decir, sin la red de entrecruzamientos. Según Karger et al. (2013), a partir de la estructura tridimensional entrecruzada inicial, insoluble e infusible del caucho vulcanizado, se produce un material que vuelve a fundir para ser vulcanizado nuevamente, gracias a la destrucción parcial o total de la estructura entrecruzada (p.8).

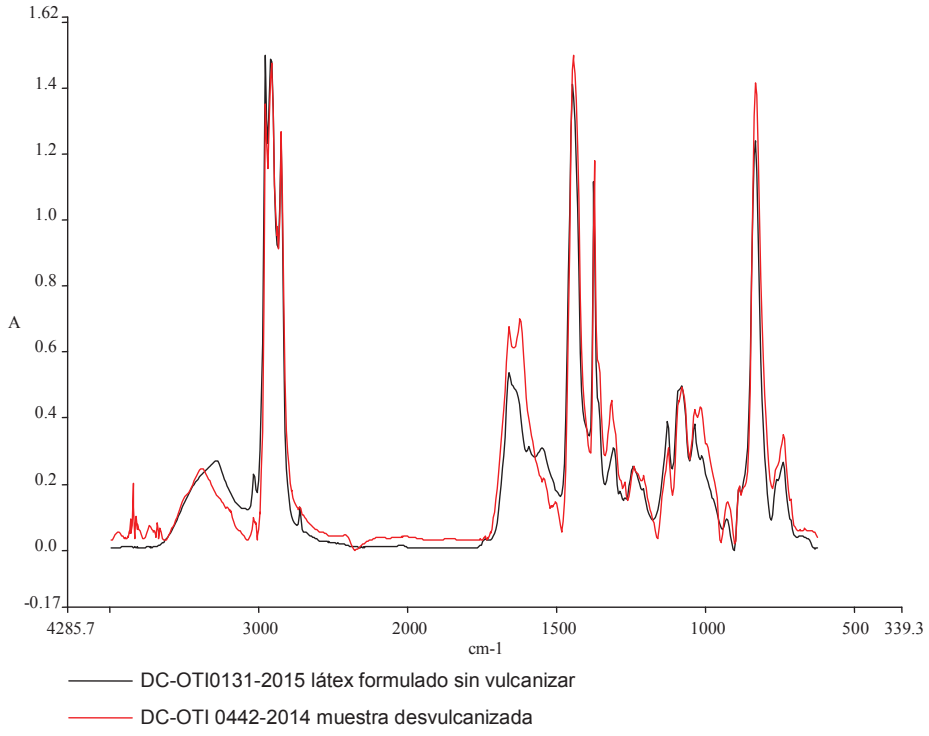


Figura 3.5 Espectros de látex formulado sin vulcanizar y de caucho desvulcanizado

En la Figura 3.6 se compararon los espectros de los desechos antes y después de la desvulcanización, en donde la principal diferencia radica en la intensidad del enlace carbono-azufre (C-S), ya que de acuerdo a lo reportado por Zhang y Liang (2007), durante la desvulcanización se rompen los enlaces C-S y S-S, ya que se excede la energía de estos enlaces químicos, a causa de la tensión a la que es sometido el material (p. 370). Cabe recalcar, que en la presente investigación se identificó únicamente la banda correspondiente al enlace C-S a 669,68 cm^{-1}, ya que la banda característica del enlace S-S, correspondiente al número de onda 556,00 cm^{-1}, no pudo ser estudiada al encontrarse fuera de los límites del rango de trabajo del cristal de seleniuro de zinc empleado en el análisis FTIR-ATR.

Adicionalmente, en la muestra desvulcanizada se observó que todas las bandas características del caucho natural (2 961,97 cm^{-1}, 2 915,90 cm^{-1}, 2 849,89 cm^{-1}) se conservaron, sin embargo, presentaron una mayor intensidad. Esto se puede explicar desde dos posturas. Según Zhang y Liang (2007) los enlaces del polímero al ser sometidos a tensión se distorsionan, provocando que los ángulos de enlace aumenten y su distancia se extienda (p. 370), por lo tanto al ocurrir un cambio en el ángulo de dichos enlaces debido a la tensión ejercida en el material durante la desvulcanización, se indujo cambios en la estructura del caucho, lo que se traduce en cambios de intensidad de ciertas bandas. O a su vez, puede que estos cambios sean el reflejo de que la cadena principal del caucho se afectó como consecuencia del proceso de desvulcanización, cambiando la relación inicial de proporción de los radicales metilo y metileno, representados por las bandas características mencionadas.

Igualmente, es importante mencionar que de acuerdo a Litvinov y Prajna (2002) no se produjo una degradación térmica en la cadena principal, ya que las intensidades de absorbancia de las bandas a 833 cm^{-1}, 1 376 cm^{-1}, 1 446 cm^{-1} y 1 661 cm^{-1} no disminuyeron, y además no se reportó la aparición de nuevas bandas a 1 715 cm^{-1} y 3 500 cm^{-1}, correspondientes a la formación de grupos carbonilo, hidroxilo o éster, los cuales son indicadores de degradación (p.113).

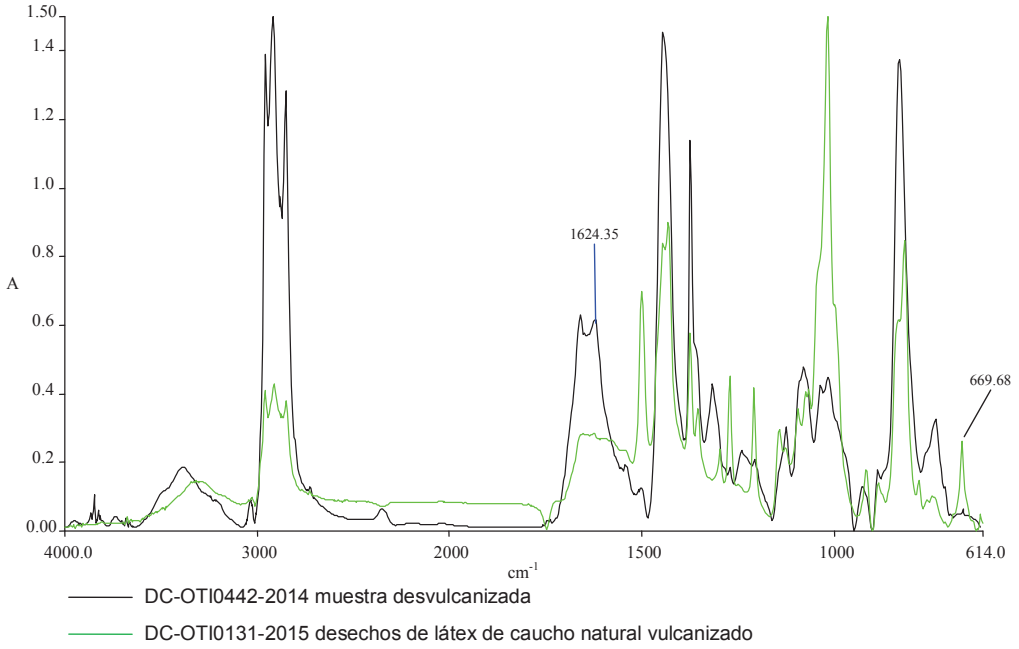


Figura 3.6. Espectros de los desechos de caucho vulcanizado y de los desechos desvulcanizados

.

En la Tabla 3.4 se describen los cambios sucedidos por efecto de la desvulcanización en los desechos de látex. La desvulcanización fue efectiva, ya que la banda a 669,68 cm^{-1} correspondiente al enlace C-S disminuyó significativamente. Por otro lado, se observó una nueva banda a 1 624,35 cm^{-1} atribuida a las amidas, la cual posiblemente corresponde al agente desvulcanizante remanente presente en el desvulcanizado.

Tabla 3.4. Resultados del análisis de grupos funcionales del espectro del caucho desvulcanizado

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Descripción
669,68	C-S	Disminuye su intensidad
1 624,35 *	Amida	Aparece

*Hummel, 2012, p.426

Adicionalmente, a partir de estos resultados, se puede considerar que un tiempo de procesamiento de 15 ciclos permitió uniformizar el tamaño de partícula de los desechos e incorporar completamente el agente desvulcanizante, como se puede apreciar en las imágenes proporcionadas en el ANEXO III.

En la Figura 3.7 se presentan los valores de las intensidades normalizadas de la banda del enlace C-S respecto a la banda invariante 1 446 cm^{-1}, para los diferentes tratamientos determinados por el diseño experimental. El valor promedio reportado de la intensidad del enlace C-S para cada tratamiento fue obtenido a partir de tres espectros. Los cálculos de dichas intensidades se indican en el ANEXO IV.

La muestra denominada como “control” corresponde a los desechos vulcanizados, los cuales presentaron una intensidad inicial del enlace C-S de 0,3, valor que constituye el punto de referencia para determinar cuál tratamiento produjo un mayor grado de desvulcanización. Se puede apreciar que la intensidad de la banda del enlace C-S efectivamente disminuyó en todos los tratamientos a causa de la desvulcanización.

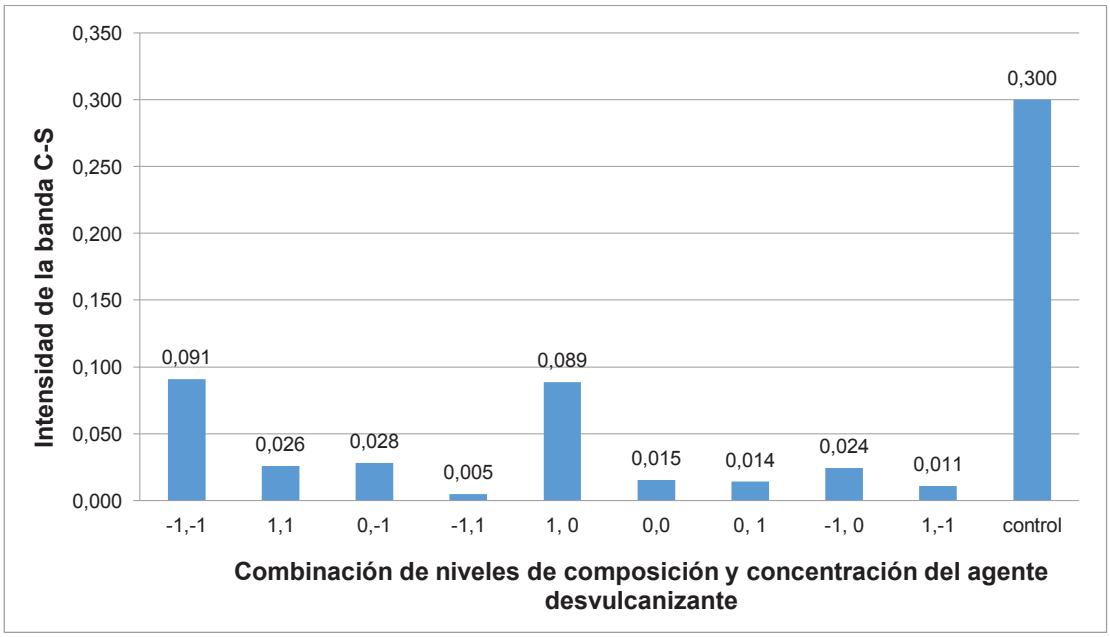


Figura 3.7 Intensidad de la banda del enlace C-S en diferentes muestras

Los mejores tratamientos correspondieron a la combinación de niveles (composición y concentración del agente desvulcanizante): (-1,1) y (1,-1), con una reducción de la intensidad del enlace C-S del 98,34 % y 96,33 %, respectivamente. Es decir, el mayor grado de desvulcanización se produjo con

una composición expresada por la relación molar urea/ácido oxálico de ½ y una concentración de 5 % respecto a la cantidad de desechos a desvulcanizarse, mientras que el segundo mejor tratamiento correspondió a una composición de 2/1 y una concentración de 1 %.

3.2.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Las variables de respuesta para cada combinación determinada por el diseño experimental propuesto corresponden a: resistencia a la tracción y elongación a la rotura; propiedades consideradas importantes en la determinación de las cualidades técnicas básicas de cualquier tipo de caucho. No se evaluó la dureza del material, ya que esta propiedad varía de acuerdo a la cantidad y tipo de carga reforzante empleada, y en este caso no se empleó ningún tipo de carga. Es importante mencionar que se realizó un diagrama de caja y bigotes empleando el software *Stagraphics* para los resultados obtenidos en cada tratamiento, con el fin de determinar la presencia de valores atípicos. Al realizar dicho análisis, no se encontró datos atípicos en ningún caso.

3.2.2.1 Análisis de varianza

El análisis de varianza para los valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura se muestran en las Tablas 3.5 y 3.6, respectivamente. Se observaron 4 valores-P menores que 0,05 para los valores de resistencia a la tracción: composición del agente desvulcanizante, concentración del agente desvulcanizante, tiempo de re-vulcanización e interacción entre composición y concentración del agente desvulcanizante. Igualmente, para los valores de elongación a la rotura se obtuvo 4 efectos significativos: concentración del agente desvulcanizante, tiempo de re-vulcanización, interacción entre composición y concentración del agente desvulcanizante e interacción entre concentración del agente desvulcanizante y tiempo de re-vulcanización.

Tabla 3.5. Análisis de varianza para los valores de resistencia a la tracción

		Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES	A: Composición del agente desvulcanizante	0,1176	7,78	0,0068
	B: Concentración del agente desvulcanizante	0,3205	21,19	0,0000
	C: Tiempo de re-vulcanización	0,2230	14,74	0,0003
INTERACCIONES	AB	0,1681	11,11	0,0014
	AC	0,0267	1,76	0,1884
	BC	0,0140	0,93	0,3392

Tabla 3.6. Análisis de varianza para los valores de elongación a la rotura

		Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES	A: Composición del agente desvulcanizante	384,00	0,79	0,3766
	B: Concentración del agente desvulcanizante	5 704,17	11,76	0,0010
	C: Tiempo de re-vulcanización	37 974,50	78,30	0,0000
INTERACCIONES	AB	12 806,70	26,41	0,0000
	AC	1 201,78	2,48	0,1199
	BC	2 738,78	5,65	0,0202

A partir de este análisis, se evidencia que los valores de elongación a la rotura no se ven afectados por la composición del agente desvulcanizante, a diferencia de los valores de tracción. Mientras que, para ambas propiedades mecánicas, la concentración del agente desvulcanizante, el tiempo de re-vulcanización y la interacción entre composición y concentración del agente desvulcanizante son importantes.

Con lo citado anteriormente, se descarta la hipótesis nula del diseño, ya que la composición del agente desvulcanizante, la concentración del agente desvulcanizante y el tiempo de re-vulcanización presentaron influencia sobre las propiedades mecánicas: resistencia a la tracción y elongación a la rotura.

3.2.2.2 Análisis del diagrama de Pareto

En el diagrama de Pareto se grafican los efectos de los factores en orden decreciente de magnitud, la longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado (efecto estimado dividido entre su error estándar). La línea vertical permite identificar cuáles efectos son estadísticamente significativos, cualquier barra que se extienda más allá de la línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos. Adicionalmente, el color de las barras muestra si un efecto es positivo o negativo. Un efecto positivo indica que a mayores valores del factor de estudio mayor será el valor de la variable de respuesta, mientras que el efecto negativo significa que a menores valores del factor de estudio mayor será el valor de la variable de respuesta.

En las Figuras 3.8 y 3.9 se presentan los diagramas de Pareto para los valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura, respectivamente. En ambas figuras se observan los 4 efectos significativos determinados en el análisis de varianza. El orden decreciente de los efectos para los valores de resistencia a la tracción fue: concentración del agente desvulcanizante (B), tiempo de re-vulcanización (C), interacción AB y composición del agente desvulcanizante (A). Mientras que el orden para los valores de elongación a la rotura correspondió a: C, interacción AB, B y la interacción BC.

Los efectos significativos en común para ambas variables fueron: B, C y la interacción AB. Se observa que C y AB ejercen el mismo efecto sobre las propiedades mecánicas estudiadas, mientras que para B sucede lo contrario. El factor B presentó un efecto negativo sobre los valores de resistencia a la tracción, y un efecto positivo sobre los valores de elongación a la rotura, es decir, la resistencia a la tracción se favorece con valores bajos de concentración, mientras que la elongación a la rotura con valores altos de concentración. Según Kumnuantip et al. (2003) la concentración del agente desvulcanizante está ligada al grado de desvulcanización producido, y por ende es un determinante de los sitios activos de entrecruzamiento presentes en el caucho desvulcanizado, los cuales formarán nuevos entrecruzamientos durante la re-vulcanización (p.3171).

Por lo tanto, este efecto contradictorio, propone que las diferentes concentraciones empleadas produjeron distintos grados de desvulcanización, lo cual afectó a la densidad de entrecruzamiento alcanzada en la re-vulcanización.

Otro factor relevante tanto para la elongación a la rotura como para la resistencia a la tracción fue C, en ambos casos se evidencia un efecto positivo, lo cual indica que mientras C aumenta, el valor de las propiedades mecánicas estudiadas incrementa. De acuerdo a González et al. (2006) la proporción de los puentes químicos de azufre (mono, di o polisulfídicos) formados entre las cadenas del caucho durante el proceso de re-vulcanización está determinada por el tiempo de curado (p. 20). Por tal motivo es importante tomar en cuenta que, el tipo de puente formado en los entrecruzamientos se verá reflejado en la respuesta mecánica del material, ya que las características elásticas de los diferentes puentes sulfídicos generan una respuesta particular, siendo los puentes polisulfídicos quienes confieren al material una mayor resistencia mecánica.

Para el caso de la interacción AB, se observa que ésta influye negativamente sobre los valores de las propiedades mecánicas. Su significancia es consecuencia de que tanto A como B son determinantes en el proceso de desvulcanización, ya que ambos factores al estar relacionados con el agente desvulcanizante, inciden sobre el ataque químico producido, el mismo que determina parámetros estructurales que influyen en las propiedades del polímero re-vulcanizado, dichos parámetros comprenden densidad de entrecruzamiento, distribución del peso molecular de las cadenas activas y colgantes y homogeneidad entre las redes.

En cuanto a los factores significativos menos importantes se tiene, el factor A para los valores de resistencia a la tracción y la interacción BC para la elongación a la rotura, ambos con efectos positivos.

La significancia del factor A solamente para la resistencia a la tracción indica que la interacción entre la urea y el ácido oxálico es determinante en la densidad de entrecruzamiento del re-vulcanizado. Esto sugiere que el ataque químico hacia los entrecruzamientos del caucho vulcanizado es favorecido por la formación de

ciertos radicales generados en la reacción de disociación entre la urea y el ácido oxálico, los cuales dependerán de la cantidad empleada de cada componente.

La interacción BC juega un papel importante en la determinación de la elongación a la rotura del producto vulcanizado, lo cual revela que los nuevos entrecruzamientos formados dependerán no solo del grado de desvulcanización alcanzado, sino también del tiempo de re-vulcanización del material (Kumnuantip et al., 2003, p.31); en este sentido, los parámetros estructurales determinados durante la desvulcanización, se verán reflejados en el valor de las propiedades mecánicas obtenidas obtenidas después de efectuarse la re-vulcanización (Onyshchenko y Bartlet, 2006, p.46).

Finalmente, se observa que las interacciones AC y BC no son significativas para la resistencia a la tracción. Mientras que, para la elongación a la rotura se tiene como efectos no significativos a la interacción AC y al factor A. Esto permite infierir que las condiciones del proceso de desvulcanización son determinantes en la optimización de los valores de las propiedades mecánicas. Por lo tanto, el factor A independientemente del valor que tome no va afectar a la reacción de vulcanización posterior, y por ende la relación entre A y C no presenta relevancia para ninguna de las propiedades estudiadas.

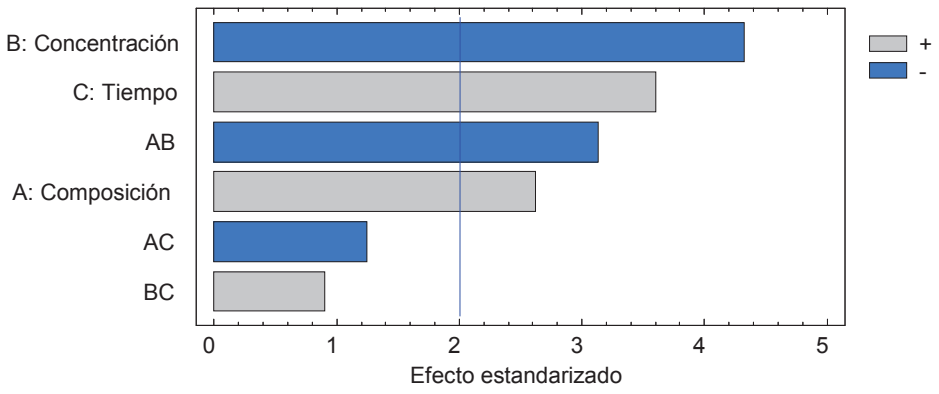


Figura 3.8. Diagrama de Pareto para los valores de resistencia a la tracción

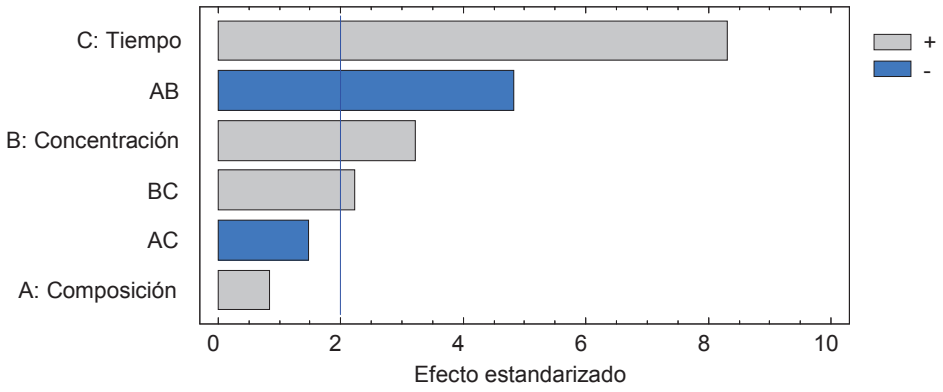


Figura 3.9. Diagrama de Pareto para los valores de elongación a la rotura

3.2.2.3 Análisis de los factores e interacciones significativas sobre los valores de las propiedades mecánicas

En la Figura 3.10 se exhiben los efectos de la composición del agente desvulcanizante, la concentración del agente desvulcanizante y el tiempo de re-vulcanización para los valores de resistencia a la tracción. Se observa que la resistencia a la tracción presentó un valor mínimo en el nivel intermedio de la composición del agente desvulcanizante. Esto sugiere que, para llevar a cabo una mejor desvulcanización, uno de los dos componentes debe estar en exceso, por lo tanto al obtener el mayor valor de tracción con el mayor nivel de composición, correspondiente a la relación molar urea/ ácido oxálico de 2/1, se infiere que la urea constituye el componente a partir del cual se origina el ataque principal, ya que es el componente que se encuentra en mayor cantidad.

Por otro lado, como se puede observar, existe una relación inversamente proporcional entre la concentración del agente desvulcanizante y la resistencia a la tracción, puesto que mientras la concentración del agente vulcanizante disminuye, la resistencia a la tracción aumenta, obteniéndose el mayor valor de tracción al nivel más bajo, correspondiente a 1 %. Dicho resultado guarda relación

con lo expuesto por Beirakh et al. (2004), quien enuncia que los valores óptimos de resistencia a la tracción se consiguen dentro de un rango de 1 - 2,8 % de concentración del agente desvulcanizante.

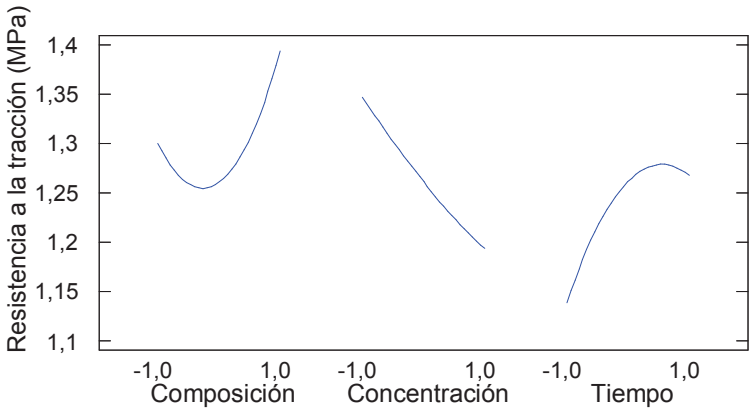


Figura 3.10. Efectos principales para los valores de resistencia a la tracción

Por otra parte, para el tiempo de re-vulcanización, se observa una tendencia inicialmente creciente pero que al final empieza a decrecer, lo cual indica que el tiempo de re-vulcanización es un factor muy sensible. Según Le Bras y Bernal (1960), la resistencia a la tracción aumenta rápidamente conforme avanza el tiempo de vulcanización, hasta alcanzar un punto máximo, el cual corresponde al tiempo óptimo de vulcanización, dicho término hace referencia al período más corto que a una temperatura dada, confiere a la mezcla de caucho el máximo valor de resistencia a la tracción (pp. 155-156). Por lo tanto, a tiempos cercanos a los 11 minutos en los que el valor de tracción comienza a disminuir, se estaría sobre el tiempo óptimo de vulcanización, lo cual produce el fenómeno de reversión debido a una supervulcanización del material.

En la Figura 3.11 se presentan los efectos principales de la concentración del agente desvulcanizante y el tiempo de re-vulcanización, sobre la propiedad mecánica de elongación a la rotura. La concentración del agente desvulcanizante exhibió una tendencia contraria a la obtenida para la resistencia a la tracción, ya que el incremento de la concentración del agente desvulcanizante, favorece el

porcentaje de elongación a la rotura. Según Vega, Sibaja, Hernández y Alvarado (2006), a una menor formación de reticulaciones, existe una mayor movilidad entre las cadenas y por ende el material se deforma más fácilmente (p.89). Esto propone que, a mayores valores de concentración, el material se vuelve menos rígido, como consecuencia de una desvulcanización en menor grado.

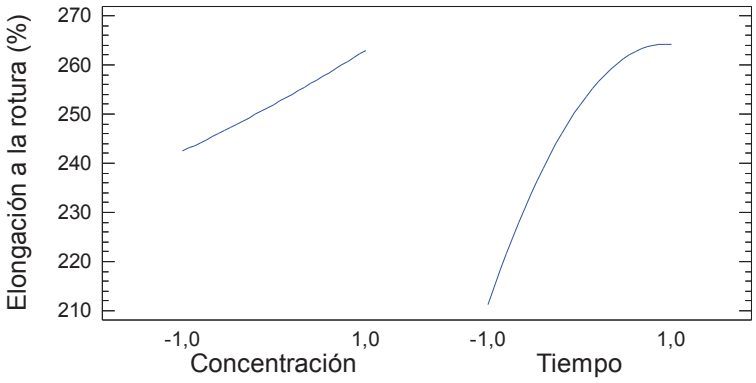


Figura 3.11. Efectos principales para los valores de elongación a la rotura

En cuanto al tiempo de re-vulcanización, se observa que a medida que el tiempo de re-vulcanización incrementa, los valores de elongación también aumentan, dicho resultado no coincide con la tendencia discutida anteriormente para la resistencia a la tracción, en respuesta a ello, Le Bras y Bernal (1960) señalaron que las diferentes propiedades físicas de un vulcanizado no alcanzan su valor óptimo al mismo tiempo de vulcanización, por lo que en la práctica, se prefiere efectuar la vulcanización a tiempos ligeramente menores al óptimo de vulcanización (p.158).

En las Figuras 3.12 y 3.13 se observa la interacción entre composición y concentración del agente desvulcanizante para los valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura, respectivamente.

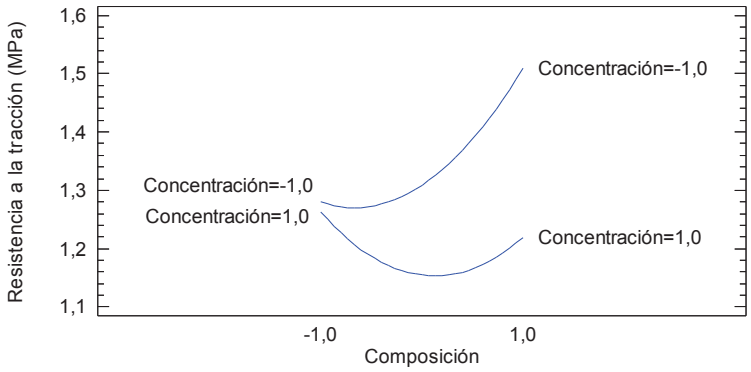


Figura 3.12. Interacción entre composición y concentración del agente desvulcanizante para los valores de resistencia a la tracción

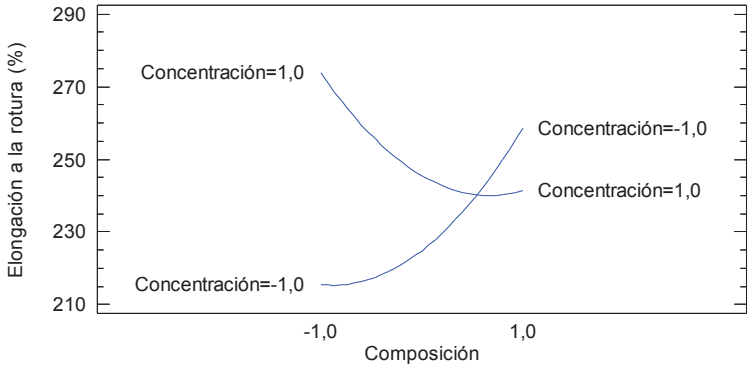


Figura 3.13. Interacción entre composición y concentración del agente desvulcanizante para los valores de elongación a la rotura

Se observa que si se elige trabajar con el nivel de composición del agente desvulcanizante -1 (relación molar 1/2), se puede emplear cualquier concentración del agente desvulcanizante (1 %, 3 % o 5 %), en el caso de resistencia a la tracción, ya que las variaciones no son significativas; mientras que la elongación a la rotura, se favorece cuando la concentración del agente desvulcanizante corresponde al mayor nivel (5 %). En cambio, al emplear el nivel de la composición del agente desvulcanizante 1 (relación molar 2/1), ambas propiedades mecánicas se ven favorecidas al trabajar con el menor nivel de concentración (1 %). Este último resultado es muy importante, pues es común para ambas propiedades.

Según Onyshchenko et al. (2006), esto demuestra que con dicha combinación de factores, el elastómero se encuentra dentro de su rango óptimo de densidad de

entrecruzamiento para su uso práctico, la cual debe ser suficientemente alta para prevenir fallas por flujo viscoso, pero suficientemente baja para evitar la rotura frágil (p.46). Por lo tanto, se propone al valor de 1 % como la concentración favorable tanto para los valores de resistencia a la tracción como para los de elongación a la rotura.

Es importante recalcar que, a pesar de que la concentración favorable del agente desvulcanizante corresponde al nivel más bajo, y en un inicio pareciera ser una cantidad insignificante, se comprobó la necesidad de emplear el agente desvulcanizante. Según Sutanto, Laksmana, Picchioni y Janssen (2006), es posible la desvulcanización sin la adición de un agente desvulcanizante, sin embargo, la densidad de reticulación ocurre en menor grado y a menor velocidad en comparación a cuando está presente el agente, por lo que no alcanzará el mismo nivel de fluidez durante la re-vulcanización (p.6452). Por lo tanto, al llevar a cabo la desvulcanización con y sin el agente desvulcanizante, se evidenció la necesidad del mismo, dichas observaciones se muestran en las imágenes presentadas en el ANEXO III.

En la Figura 3.14 se hace referencia a la interacción entre concentración del agente desvulcanizante y tiempo de re-vulcanización para los valores de elongación a la rotura, en donde se observa que si se elige trabajar con el nivel de concentración del agente desvulcanizante -1 o 1, se obtiene el mayor valor de elongación cuando el nivel del tiempo de re-vulcanización es 1. Esto sugiere que a mayores tiempos de vulcanización, la densidad de reticulación y las proporciones de enlaces sulfídicos formados entre las cadenas del caucho cambian de tal forma que favorecen la elongación a la rotura y disminuyen la resistencia a la tracción. Sin embargo, este resultando no muestra mayor relevancia, ya que el tiempo de re-vulcanización óptimo va a estar determinado por los valores de resistencia a la tracción.

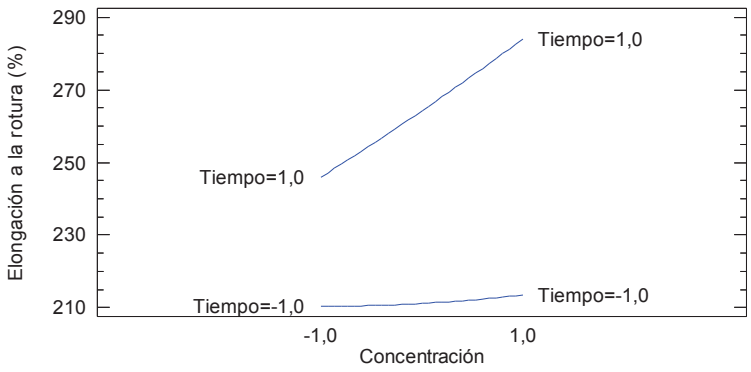


Figura 3.14. Interacción entre la concentración del agente desvulcanizante y el tiempo de revulcanización para los valores de elongación a la rotura

3.2.3 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE RECICLAJE DE LOS DESECHOS DE LÁTEX

A partir de los resultados anteriormente expuestos se determinó que la mejor combinación de factores corresponde a: mayor nivel de composición, menor nivel de concentración del agente desvulcanizante y tiempo de re-vulcanización intermedio. En la Tabla 3.7 se exhibe la combinación de los niveles de los tres factores estudiados que optimizan los valores de las propiedades mecánicas.

Tabla 3.7. Optimización del valor de las propiedades mecánicas

Factor	Nivel óptimo	Valor
Composición del agente desvulcanizante	1	2/1
Concentración del agente desvulcanizante	-1	1 %
Tiempo de re-vulcanización	0	8 min

Esta combinación de factores corresponde a los tratamientos 14, 38 y 67, los cuales se pueden visualizar en forma detallada en el ANEXO V. El valor óptimo de tracción fue de 1,51 ± 0,09 MPa y el de elongación a la rotura fue de 260,00 ± 9,81 %.

3.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE DISTINTAS FORMULACIONES DE CAUCHO RECICLADO

3.3.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados de las propiedades mecánicas de los cauchos reciclados se muestran en la Tabla 3.8. Las tres primeras muestras M1, M2 y M3 corresponden al caucho reciclado preparado a partir del caucho estándar sin negro de humo, mientras que las muestras M4, M5 y M6 corresponden al caucho reciclado preparado a partir del caucho estándar con negro de humo.

Al comparar los resultados obtenidos entre las diferentes mezclas respecto a su caucho estándar, se observa que las muestras M1, M2 y M3 presentan una disminución en los valores de tracción y elongación a la rotura, pero un aumento en la dureza. Estos cambios, se explican debido a la proporción de caucho desvulcanizado presente en el caucho reciclado, puesto que el caucho desvulcanizado posiblemente actúa como un relleno, lo cual conduce a un aumento en la dureza y disminución en las otras propiedades (Onyshchenko et al., 2006, p. 48).

Por otro lado, las muestras M4, M5 y M6 presentan una disminución en los valores de tracción y dureza, pero un aumento en la elongación a la rotura, respecto a su caucho estándar. Estos resultados no coinciden con los de las muestras M1, M2 y M3 ya que la presencia del negro de humo modificó ciertas propiedades del caucho.

Debido a la limitada información encontrada en bibliografía, solamente se pudo comparar el comportamiento mecánico de algunos de los cauchos reciclados obtenidos con los resultados reportados por otros autores que emplearon métodos mecano-químicos de desvulcanización similares para reciclar desechos de caucho vulcanizado. Por ejemplo, los resultados obtenidos en las muestras de caucho reciclado M2 y M5 correspondientes a un 80 % CD y 20 % CNV presentaron valores mayores a los resultados obtenidos por Thaicharoen et al.

(2010), en cuya investigación se reportaron propiedades de 2,7 MPa de resistencia a la tracción y 159 % de elongación a la rotura (p. 1180), en tanto que Rooj et al. (2011) reportó una resistencia a la tracción de 2,5 MPa, una elongación a la rotura de 200 % y 55 de dureza Shore A (p.384).

Las mencionadas diferencias pueden deberse a la naturaleza de los desechos de caucho vulcanizado y al tipo de agente desvulcanizante empleados en las investigaciones citadas. Para el caso de la presente investigación se emplearon desechos de látex vulcanizado, cuya caracterización determinó que se trataba de un caucho blando y de gran elasticidad.

Con lo anteriormente descrito, se puede considerar que los resultados obtenidos para las diferentes mezclas de caucho reciclado fueron satisfactorios y que el proceso de reciclaje propuesto fue efectivo, ya que se incorporó una gran cantidad de caucho desvulcanizado y aún así se logró obtener propiedades mecánicas aceptables y comparables con los resultados obtenidos en investigaciones similares.

Tabla 3.8. Propiedades mecánicas de las mezclas CD/CNV en diferentes proporciones

	Formulación sin negro de humo				**Formulación con negro de humo**			
	Estándar	**M1**	**M2**	**M3**	**Estándar**	**M4**	**M5**	**M6**
CNV (%)	100	10	20	30	100	10	20	30
CD (%)	0	90	80	70	0	90	80	70
Resistencia a la tracción (MPa)	17,2±0,7	10,9±0,8	13,5±0,8	13,8±0,3	28,3±1,2	12,8±0,3	17,8±0,7	22,2±0,8
Elongación a la rotura (%)	1210,0±23,3	936,0±34,6	1010,0±18,1	1030,0±12,1	807,0±28,8	900,0±12,5	1050,0±9,8	1060,0±16,1
Dureza (Shore A)	45,2±0,3	47,7±0,5	48,0±0,6	47,7±0,5	58,6 ±0,9	51,5±0,4	51,6±0,4	51,5±0,5

3.3.2 INFLUENCIA DEL NEGRO DE HUMO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL CAUCHO RECICLADO

En las Figuras 3.15, 3.16 y 3.17 se presentan los valores de las propiedades mecánicas de los cauchos reciclados con y sin negro de humo. De acuerdo a

literatura, la presencia de negro de humo influye en las propiedades mecánicas, aumentando la dureza y resistencia a la tracción, y disminuyendo la elongación a la rotura.

Los resultados obtenidos para la resistencia a la tracción fueron los esperados, ya que efectivamente los cauchos reciclados que contenían en su formulación negro de humo, presentaron valores de resistencia a la tracción mayores que los cauchos reciclados que no lo contenían, independientemente de su proporción CD/CNV.

Al comparar numéricamente los valores obtenidos de resistencia a la tracción, entre los cauchos reciclados con y sin negro de humo se determina el efecto producido por la presencia de negro de humo. En la Tabla 3.9 se denota que el negro de humo presente en el porcentaje de concentración de caucho natural virgen formulado fue favorable, ya que se duplicó el valor de resistencia a la tracción conforme fue aumentando su concentración. A partir de esto, se presume que esta carga reforzante genera un mayor grado de entrecruzamientos; por tal motivo las mezclas con negro de humo presentan una mejora significativa en esta propiedad.

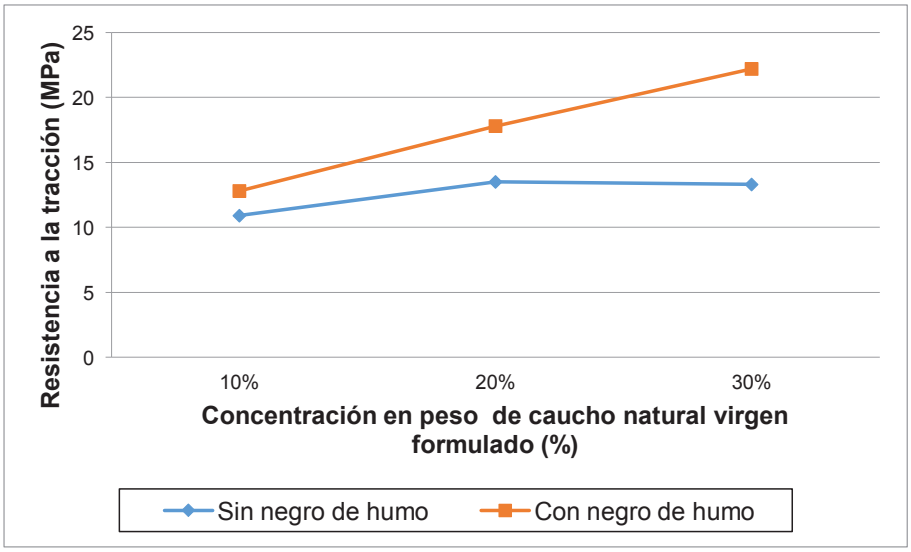


Figura 3.15. Influencia del negro de humo en la formulación del caucho reciclado para los valores de resistencia a la tracción

Tabla 3.9. Efectos producidos en los valores de resistencia a la tracción por la presencia de negro de humo

Resistencia a la tracción (MPa)			
Concentración de caucho natural virgen formulado (%)	**Formulación sin negro de humo**	**Formulación con negro de humo**	**Efecto producido**
10	10,9 ± 0,8	12,8 ± 0,3	Aumentó en 17 %
20	13,5 ± 0,8	17,8 ± 0,7	Aumentó en 32 %
30	13,3 ± 0,3	22,2 ± 0,8	Aumentó en 67 %

En cuanto a la elongación a la rotura, en la Figura 3.16 se puede apreciar que los cauchos reciclados con negro de humo presentaron valores de elongación a la rotura mayores que los cauchos reciclados que no contienen negro de humo. Es importante mencionar que el efecto producido por el negro de humo sobre la elongación a la rotura fue poco significativo e independiente de la cantidad de caucho natural virgen presente, tal como se evidencia en la Tabla 3.10.

El negro de humo permite que la red de entrecruzamientos sea mucho más rígida y resistente al reducir la movilidad entre cadenas (Janacek, 1962, p.590). Por lo tanto, se esperaba que la elongación a la rotura disminuya en todos los cauchos con negro de humo, sin embargo, el comportamiento de las muestras con 20 % y 30 % de CNV no coincide con lo esperado.

Esto indica que la cantidad de negro de humo empleada no fue suficiente para influir sobre esta propiedad, adicionalmente, se debe tomar en cuenta que ambos componentes de la mezcla de caucho reciclado, desechos de látex y caucho natural virgen, poseían valores de elongación altos de forma independiente. Entonces, los desechos al encontrarse en mayor proporción en el caucho reciclado conservan y confieren su elasticidad característica al producto final, por lo tanto se presume que durante el proceso de reciclaje esta propiedad no sufre mayor afectación.

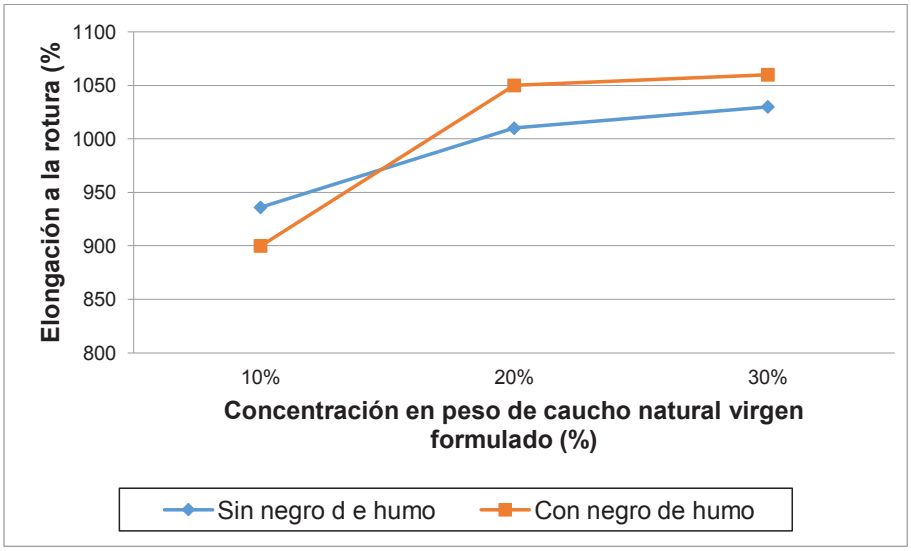


Figura 3.16. Influencia del negro de humo en la formulación del caucho reciclado para los valores de elongación a la rotura

Tabla 3.10. Efectos producidos en los valores de elongación a la rotura por la presencia de negro de humo

Elongación a la rotura (%)			
Concentración de caucho natural virgen formulado (%)	**Formulación sin negro de humo**	**Formulación con negro de humo**	**Efecto producido**
10	936,0 ± 34,6	900,0 ± 12,5	Disminuyó en 4 %
20	1 010,0 ± 18,1	1 050, 0 ±9,8	Aumentó en 4 %
30	1 030,0 ± 12,1	1 060,0 ± 16,1	Aumentó en 3 %

En la Figura 3.17 se observa que los cauchos reciclados que tienen en su formulación negro de humo presentan valores de dureza mayores que las formulaciones que no tienen negro de humo, este resultado corresponde a lo descrito en bibliografía.

El efecto producido para cada mezcla se muestra en la Tabla 3.11, a partir de lo cual se evidencia que el negro de humo influye en la dureza de los cauchos reciclados de forma significativa e independiente de la cantidad de caucho natural virgen presente, ya que el valor obtenido fue similar en todas las mezclas.

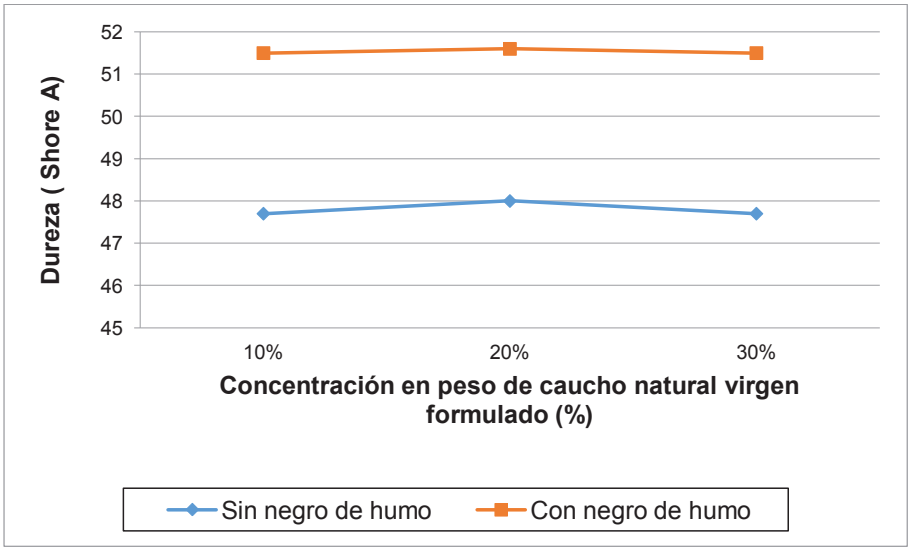


Figura 3.17. Influencia del negro de humo en la formulación del caucho reciclado para los valores de dureza

Tabla 3.11. Efectos producidos en los valores de dureza por la presencia de negro de humo

Dureza (Shore A)			
Concentración de caucho natural virgen formulado (%)	**Formulación sin negro de humo**	**Formulación con negro de humo**	**Efecto producido**
10	47,7±0,5	51,5±0,4	Aumentó en 8 %
20	48,0±0,6	51,6±0,4	Aumentó en 8 %
30	47,7±0,5	51,5±0,5	Aumentó en 8 %

Con todo lo expuesto anteriormente, se puede decir que la presencia de negro de humo influye positivamente, aumentando el valor de todas las propiedades mecánicas estudiadas de los cauchos reciclados, lo cual es un indicio de que el negro de humo modifica la estructura química del caucho durante el proceso de vulcanización (Fan et al., 2001, p.930; Villars, 1957, p.158).

Es evidente que la densidad de entrecruzamiento aumenta al incorporar negro de humo en la formulación del caucho reciclado, esta característica es la que determina la importancia del negro de humo a escala industrial. Este refuerzo actúa de tal manera que forma una red mucho más entrecruzada, la cual se verá reflejada en mejores prestaciones mecánicas, térmicas y de resistencia a solventes en el material vulcanizado.

3.4 CARACTERIZACIÓN DEL CAUCHO RECICLADO OBTENIDO

3.4.1 COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Se realizó la comparación de propiedades mecánicas entre los materiales vírgenes y los materiales reciclados. Las propiedades mecánicas (tracción-elongación y dureza) de los desechos iniciales de caucho vulcanizado y las del caucho re-vulcanizado compuesto por 100 % CD obtenido a partir de las mejores condiciones del diseño experimental se indican en la Tabla 3.12. Como se esperaba, después de someter al caucho al tratamiento de desvulcanización, registró pérdidas en todas sus propiedades mecánicas. La gran pérdida de propiedades posiblemente se debe a que los desechos no volvieron a reticular de la misma manera. Según Zhang y Liang (2009), el deterioro de las propiedades de tracción en el re-vulcanizado se atribuye a la débil cohesión entre las moléculas de caucho desvulcanizado (p. 417), esto se pudo evidenciar de manera visual en los re-vulcanizados obtenidos, debido a la presencia de espacios vacíos en el material, lo cual seguramente contribuyó a la conformación de sitios débiles, dando como resultado propiedades de tracción inferiores.

Tabla 3.12. Propiedades mecánicas de los desechos vulcanizados y del caucho re-vulcanizado

`	**Resistencia a la tracción (MPa)**	**Elongación a la rotura (%)**	**Dureza (Shore A)**
Desechos vulcanizados	17,9 ± 0,6	1 160,0 ± 8,5	51,2 ± 0,3
Caucho re-vulcanizado	1,5 ± 0,1	260,0 ± 12,0	48,0 ± 0,2
Pérdida de propiedades (%)	91,7	73,6	6,3

Con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas en el caucho re-vulcanizado se mezcló el caucho desvulcanizado con diferentes porcentajes de material virgen. Al ensayar las propiedades mecánicas de las mezclas se observó que estas mejoraron notablemente, por lo que se puede decir que la cohesión entre las moléculas de caucho desvulcanizado mejora al añadir cierta cantidad de caucho virgen, lo cual se ve reflejado en el incremento de las propiedades

mecánicas, respecto al caucho re-vulcanizado compuesto por 100 % caucho desvulcanizado.

De igual manera, se realizó la comparación de las propiedades mecánicas de los cauchos reciclados obtenidos de las diferentes mezclas (con y sin negro de humo) frente a las propiedades mecánicas de los cauchos naturales estándar (con y sin negro de humo) y de los desechos vulcanizados.

En la Figura 3.18 se muestra la comparación del valor de resistencia a la tracción de los diferentes cauchos obtenidos. Se observa tres muestras con contenido de caucho desvulcanizado (CD) de 0 %, las cuales corresponden a las muestras control para establecer las comparaciones de propiedades. Los valores de resistencia a la tracción de los cauchos reciclados sin negro de humo son menores al del CNV sin negro de humo y al de los desechos vulcanizados (DL). Por otro lado, los valores de la resistencia a la tracción de los cauchos reciclados con negro de humo son menores al del CNV con negro de humo y mayores al de los DL.

En la Tabla 3.13 se exhiben los porcentajes de pérdida en los valores de resistencia a la tracción de los cauchos reciclados (mezclas de CD/CNV) con y sin negro de humo con respecto a los CNV estándar y a los DL, es importante aclarar que en ciertos casos hubo mejoras en las propiedades, por ello se presentan valores positivos y negativos.

Se observa que los valores de resistencia a la tracción sufren pérdidas apreciables respecto de los caucho control (caucho natural virgen y desechos vulcanizados), lo cual se debe a que el CD está en mayor proporción que los materiales vírgenes. Sin embargo, se aprecia que al emplear 70 % de CD en la formulación sin negro de humo se obtienen las menores pérdidas, mientras que a proporciones mayores al 80 % de CD con la presencia de negro de humo el reciclado sufre una pérdida despreciable e incluso logra mejorar significativamente cuando se emplea 70 % de CD.

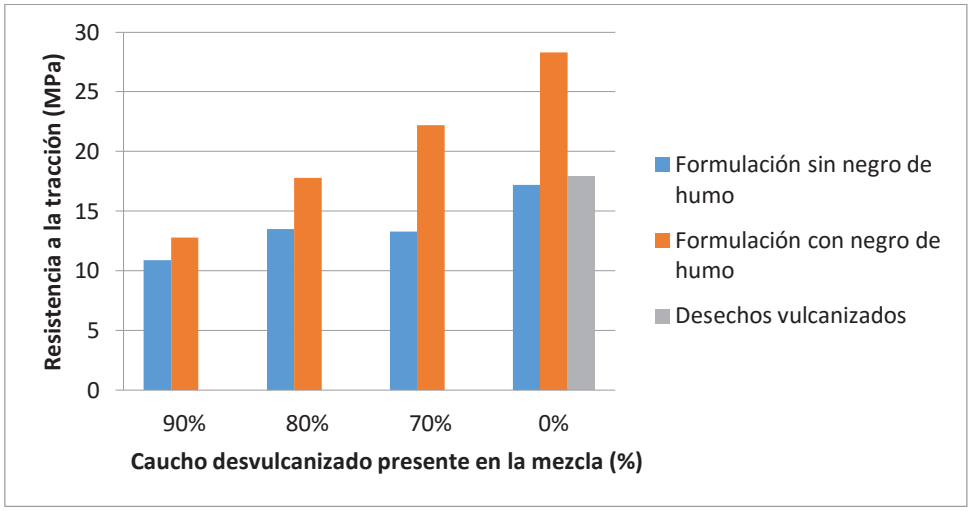


Figura 3.18. Comparación del valor de resistencia a la tracción de los diferentes cauchos obtenidos

Tabla 3.13. Porcentaje de pérdida en los valores de resistencia a la tracción de los cauchos reciclados

	Porcentaje de pérdida en los valores de resistencia a la tracción			
	Caucho reciclado sin negro de humo		**Caucho reciclado con negro de humo**	
Concentración de caucho desvulcanizado	**Respecto al caucho natural virgen**	**Respecto a los desechos vulcanizados**	**Respecto al caucho natural virgen**	**Respecto a los desechos vulcanizados**
90 %	-36,63 %	-39,11 %	-54,77 %	-28,49 %
80 %	-21,51 %	-24,58 %	-37,10 %	-0,56%
70 %	-19,77 %	-22,91%	-19,43 %	+27, 37%

+ Este valor corresponde a un porcentaje de aumento.

En la Figura 3.19 se aprecia que los valores de elongación a la rotura de los cauchos reciclados sin negro de humo son menores al del CNV sin negro de humo y al de los desechos vulcanizados. Mientras que para los cauchos reciclados con negro de humo los valores de elongación a la rotura son mayores que el del CNV con negro de humo y menores al de los desechos vulcanizados.

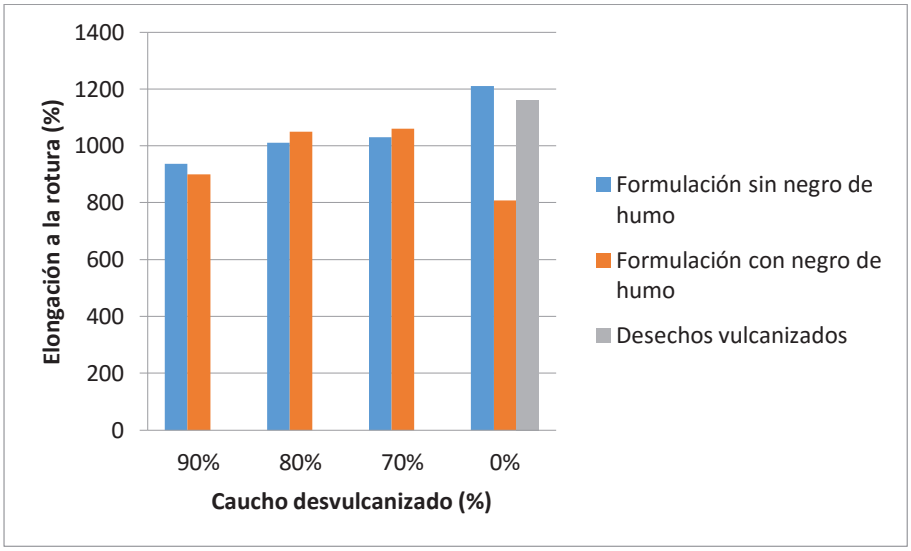


Figura 3.19. Comparación del valor de elongación a la rotura de los diferentes cauchos obtenidos

En la Tabla 3.14 se observa que los valores de elongación a la rotura sufren pérdidas apreciables respecto a los cauchos de control, excepto respecto al CNV con negro de humo, ya que en este caso se da un aumento significativo en los valores de elongación a la rotura para cualquier porcentaje de CD.

Tabla 3.14. Porcentaje de pérdida en los valores de elongación a la rotura de los cauchos reciclados

	Porcentaje de pérdida en los valores de elongación a la rotura			
	Caucho reciclado sin negro de humo		**Caucho reciclado con negro de humo**	
Concentración de caucho desvulcanizado	**Respecto al caucho natural virgen**	**Respecto a los desechos vulcanizados**	**Respecto al caucho natural virgen**	**Respecto a los desechos vulcanizados**
90 %	-22,64 %	-19,31 %	+11,52 %	-22,41 %
80 %	-16,53 %	-12,93 %	+30,11 %	-9,48 %
70 %	-14,88 %	-11,21 %	+31,35 %	-8,62 %

+ Este valor corresponde a un porcentaje de aumento.

En la Figura 3.20 se muestra la comparación del valor de dureza de los diferentes cauchos obtenidos. Se observa que los valores de dureza de los cauchos reciclados sin negro de humo son mayores al del CNV sin negro de humo y menores al de los desechos vulcanizados. Mientras que en los valores de dureza

de los cauchos reciclados con negro de humo son menores al del CNV con negro de humo y al de los desechos vulcanizados. Este comportamiento podría deberse a que el caucho desvulcanizado actúa como relleno en el caucho reciclado, ya que la adición de carga generalmente conlleva a un incremento de la rigidez de la matriz, lo cual se ve reflejado en la dureza de la superficie (Balasubramanian, 2008, p.139).

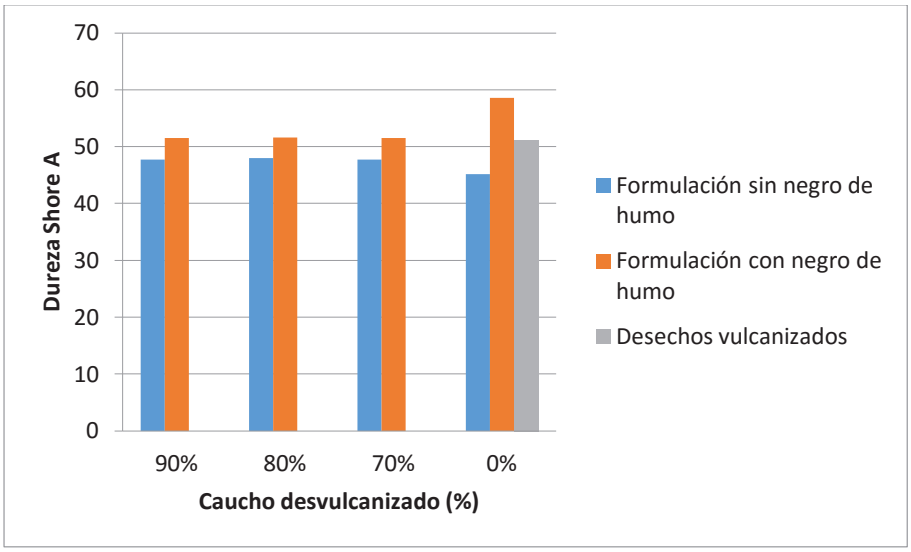


Figura 3.20. Comparación del valor de dureza de los diferentes cauchos obtenidos

En la Tabla 3.15 se evidencia que los valores de dureza de los cauchos reciclados sin negro de humo para cualquier proporción de CD no se ven afectados significativamente respecto a los desechos vulcanizados, mientras que se reporta un aumento de dureza respecto al CNV. Por otro lado, en los valores de dureza de los cauchos reciclados con negro de humo sucede lo contrario, ya que aumentan respecto a los desechos vulcanizados y disminuyen respecto al CNV.

En forma general en todas las mezclas de caucho reciclado se observó que la dureza y la elongación a la rotura no sufrieron cambios tan significativos respecto a los desechos vulcanizados y al caucho natural virgen, mientras que la resistencia a la tracción disminuyó. Sin embargo, el valor de resistencia a la tracción mejoró cuando se empleó proporciones de 70 % CD con 30 % de CNV con negro de humo.

Tabla 3.15. Porcentaje de pérdida en los valores de dureza de los cauchos reciclados

	Porcentaje de pérdida en los valores de dureza			
	Caucho reciclado sin negro de humo		Caucho reciclado con negro de humo	
Concentración de caucho desvulcanizado	Respecto al caucho natural virgen	Respecto a los desechos vulcanizados	Respecto al caucho natural virgen	Respecto a los desechos vulcanizados
90 %	+5,53%	-5,73 %	-12,12 %	+1,78 %
80 %	+6,19 %	-5,14 %	-11,95 %	+1,98 %
70 %	+5,53 %	-5,73 %	-12,12 %	+1,78 %

+Este valor corresponde a un porcentaje de aumento.

A pesar de que las propiedades del caucho re-vulcanizado, compuesto por 100 % caucho desvulcanizado no fueron comparables con las de los desechos vulcanizados originales, los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas de los cauchos reciclados compuestos por mezclas de caucho desvulcanizado y caucho natural virgen mejoraron considerablemente. Además, esto es un indicio de que los desechos se dispersaron adecuadamente en el caucho natural virgen, ya que de acuerdo a Gatenholm et al. (1991) un incremento en los valores de tracción-deformación es consecuencia directa de una mejor dispersión de un material de refuerzo en una matriz (p.208).

Según Zhang y Liang (2009), la mejora en las propiedades mecánicas se debe a una mejor unión interfacial entre el caucho desvulcanizado y la matriz de caucho natural (p.417).

Por tal motivo, al comparar el caucho re-vulcanizado conformado por 100 % CD con relación a un contenido de 90 % de CD y 10 % de CNV sin negro de humo; la resistencia a la tracción del caucho mejoró en aproximadamente un 721,9 %, el alargamiento a la rotura de la mezcla incrementó su valor en aproximadamente 3,6 veces, mientras que la dureza no varió significativamente.

3.4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

3.4.2.1 Caucho desvulcanizado

De acuerdo a los resultados de la muestra de desvulcanizado mostrados en la Figura 3.21, se observa que la temperatura a la que se inició la descomposición fue de 57,51 °C. Con este resultado se comprueba que el material no sufrió degradación térmica, ya que la temperatura de ningún proceso excedió ese valor, puesto que la desvulcanización se realizó a 47 °C y el mezclado a 50 °C, aproximadamente. No obstante, bibliografía recomienda emplear valores desde temperatura ambiente hasta un máximo de 80 °C (Vashchenko, 2013, p. 44; Yehia, 2004, p. 1737; Zhang y Liang, 2007, p.371).

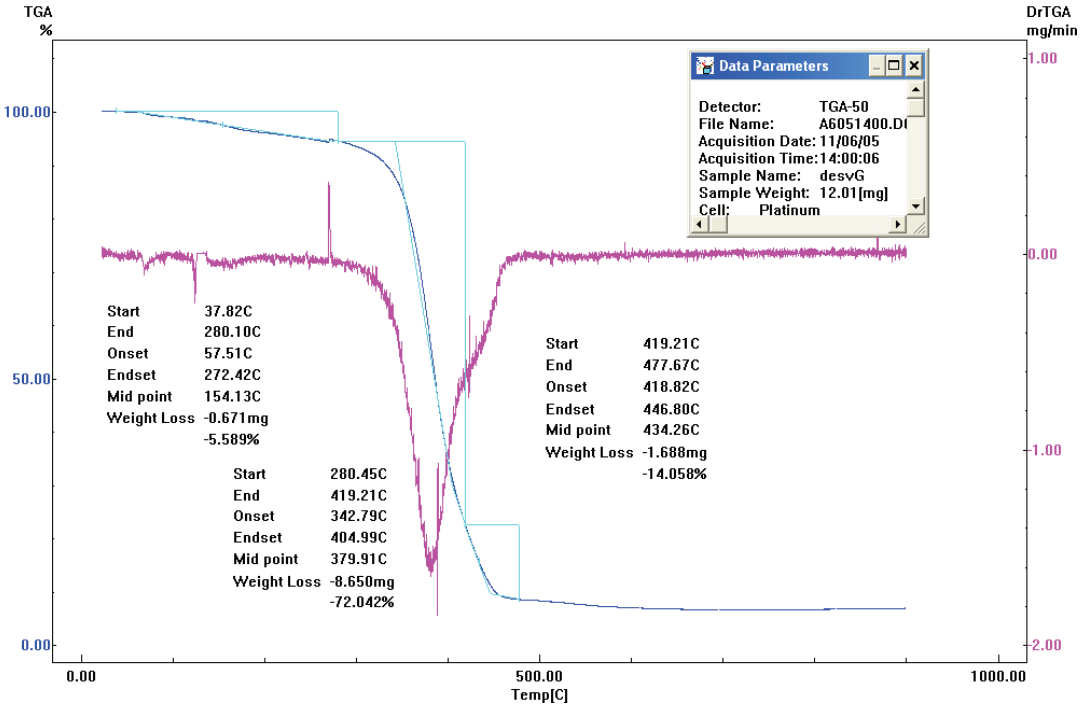


Figura 3.21. Termograma por TGA de caucho desvulcanizado

En la Tabla 3.16 se pueden apreciar ciertos cambios térmicos que ocurren en los desechos antes y después del tratamiento de desvulcanización. Por ejemplo, la degradación térmica de la muestra desvulcanizada inició antes que en la vulcanizada; esto sugiere que en el caucho desvulcanizado se han producido

cambios estructurales, es decir, se denota la presencia de fragmentos con masas moleculares más bajos que las del caucho inicial como resultado del tratamiento mecánico-químico. Según Scuracchio et al. (2007), el comportamiento de termo-oxidación de la muestra después del tratamiento es diferente al de la muestra antes del tratamiento, siendo la temperatura inicial de la primera descomposición más baja (p.893).

Por otro lado, al comparar las temperaturas de cada descomposición del vulcanizado y el desvulcanizado se observan cambios relativamente ligeros en la estabilidad térmica, ya que la única diferencia entre la composición de los desechos vulcanizados y los desechos desvulcanizados es la presencia del agente desvulcanizante. En este sentido, se estima que la destrucción de la cadena principal del caucho no fue significativa durante la desvulcanización mecano-química (Kleps et al., 2000, p.274).

La temperatura media en la primera descomposición del caucho desvulcanizado fue de 154 °C, cuyo valor es muy cercano a la temperatura de vulcanización empleada (150 °C). Lo cual sustenta, el posible mecanismo de reacción del agente desvulcanizante descrito en bibliografía, el cual señala que durante la re-vulcanización se rompen los enlaces formados por el agente desvulcanizante para dar paso a la formación de nuevos enlaces de entrecruzamiento. Por esta razón, no fue necesaria la adición de reactivos de vulcanización para lograr el curado nuevamente.

Como producto del proceso de desvulcanización, los cambios encontrados en el TGA de los desechos desvulcanizados respecto a los vulcanizados fueron los siguientes: disminución insignificante en el contenido total de componentes orgánicos volátiles y la cantidad de polímero, dichos resultados concuerdan con los reportados en la investigación realizada por Scuracchio et al. (2007). Por otro lado, como era de esperarse, la cantidad de contenido de cenizas fue la misma ya que no se añadió ningún tipo de carga inorgánica.

Tabla 3.16. Temperaturas de descomposición y pérdidas de masa para los desechos vulcanizados y los desechos desvulcanizados

	Número de descomposición	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Pérdida de masa (%)
DESECHOS VULCANIZADOS	1	164,15	305, 77	5,74
	2	350,23	447,43	85,95
	3	480,00	800,00	8,31
DESECHOS DESVULCANIZADOS	1	57,51	272,42	5,59
	2	342,79	446,80	86,10
	3	480,00	800,00	8,31

3.4.2.2 Caucho reciclado

Los cauchos reciclados seleccionados para el estudio termogravimétrico fueron los correspondientes a las mezclas 90 % CD/10 % CNV sin negro de humo y de 80 % CD/20 % CNV con negro de humo, los cuales se seleccionaron de forma arbitraria, ya que la finalidad de este análisis fue conocer de qué manera es afectado el comportamiento térmico del caucho reciclado respecto a sus cauchos estándar.

En la Figura 3.22 se muestra el termograma de caucho reciclado obtenido a partir de la mezcla 90 % CD/10 % CNV sin negro de humo. En este caso, se puede apreciar que la temperatura de descomposición correspondiente a la mayor pérdida de masa fue de 381,78 °C. Dicha temperatura es muy similar pero ligeramente inferior a la de los desechos vulcanizados la cual fue de 382,28 °C y a la del caucho natural estándar sin negro de humo empleado en la mezcla, la cual fue de 383,20 °C.

En la Tabla 3.17 se observa que la diferencia más significativa entre los dos termogramas ocurrió en la primera y segunda descomposición, puesto que las temperaturas iniciales de la primera descomposición difieren en aproximadamente 20°C, esta diferencia se debe a que en la mezcla se encuentra presente un alto contenido de desechos, y por lo tanto, el caucho reciclado adopta una

degradación térmica similar. Otra diferencia corresponde a la pérdida de masa de la primera descomposición, correspondiente a compuestos volátiles, en donde se evidencia una mayor pérdida de masa en el caucho reciclado, lo cual es consecuencia del alto contenido de desechos presentes, los cuales contenían mayor porcentaje de volátiles que los cauchos estándar, ya que en los cauchos estándar no se empleó ningún tipo de aceite o antioxidantes.

En cuanto a la segunda descomposición correspondiente al polímero, las pérdidas de masa entre el CNV y el caucho reciclado difieren en un 4%, siendo el caucho reciclado quien presentó una menor pérdida de masa. Esto se debe a que el caucho natural empleado para preparar el estándar correspondió a caucho natural seco, en cambio los desechos provienen de una formulación de látex de caucho natural. En la tercera composición se observan diferencias entre las pérdidas de masa, sin embargo, no son tan significativas comparadas con las demás.

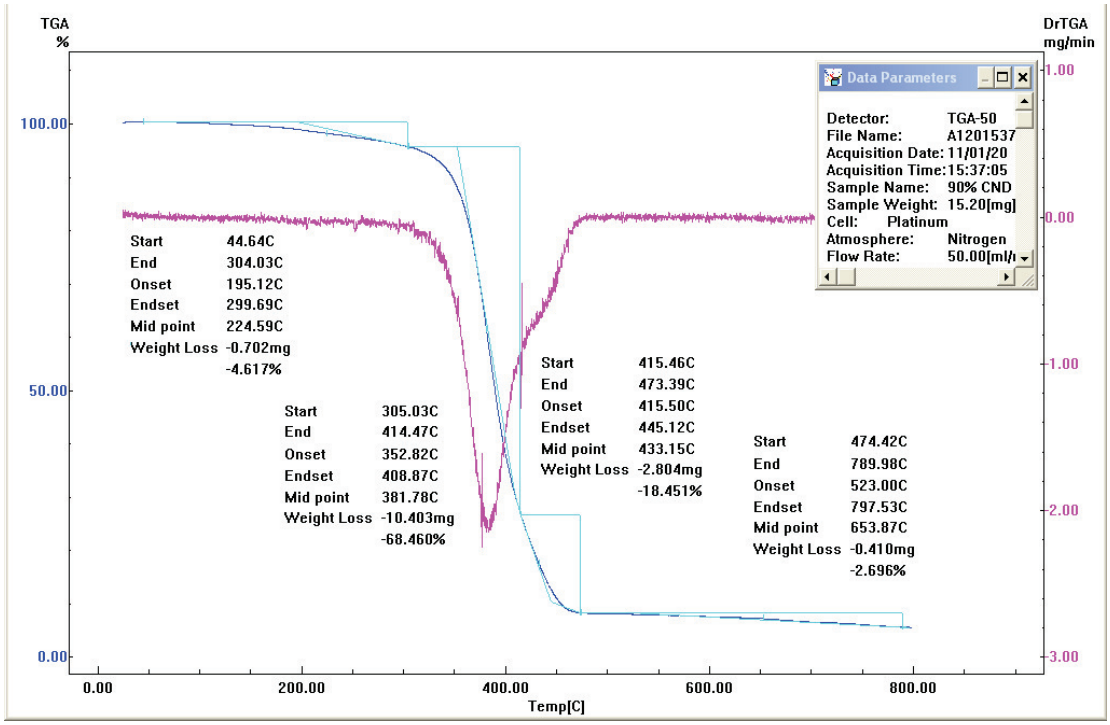


Figura 3.22. Termograma por TGA de la mezcla 90 % CND/10 % CNV sin negro de humo

Tabla 3.17. Temperaturas de descomposición y pérdidas de masa para el caucho estándar y caucho reciclado 90 % CD/10 % CNV

	Número de descomposición	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Pérdida de masa (%)
CAUCHO ESTÁNDAR (sin negro de humo)	1	216,78	293,00	1,69
	2	354,32	451,63	90,80
	3	480,00	800,00	7,51
CAUCHO RECICLADO	1	195,12	299,69	4,62
	2	352,82	445,12	86,91
	3	480,00	800,00	8,47

En la Figura 3.23 se muestra el termograma de caucho reciclado obtenido a partir de la mezcla 80 % CD/20 % CNV con negro de humo. Se puede apreciar que el material presentó una temperatura de descomposición correspondiente a la mayor pérdida de masa de 355,24 °C. Dicha temperatura es mayor a la de los desechos vulcanizados, la cual fue de 350,23 °C y a la del caucho natural estándar sin negro de humo empleado en la mezcla, la cual fue de 354,07 °C. Según ya Jana y Das (2005), la reticulación aumenta la rigidez del sistema, y por lo tanto aumenta la estabilidad térmica (p.35). Lo cual se explica, ya que el negro de humo actúa como un relleno en la estructura del polímero (Litvinov y Prajna, 2002, p.214).

En la Tabla 3.18 al comparar los dos termogramas se observan diferencias en todas las descomposiciones en cuanto a masa perdida, por otro lado las temperaturas son similares excepto las temperaturas iniciales de la primera descomposición, las cuales difieren aproximadamente en 21°C, como se explicó anteriormente esto se debe a que en la mezcla se encuentra presente un alto contenido de desechos de látex. En cuanto a las pérdidas de masa, se observa en la primera descomposición, correspondiente a compuestos volátiles, una mayor pérdida de masa para el caucho reciclado, lo cual es lógico ya que como se mencionó anteriormente, en el caucho estándar hay un menor contenido de volátiles ya que no se empleó ningún tipo de aceite de proceso, ni antioxidantes en su elaboración. En la segunda descomposición, correspondiente al polímero, se observa que hay una mayor cantidad de caucho natural en el reciclado, esto se debe a que el caucho reciclado es una mezcla de caucho natural virgen y el látex presente en los desechos, y en el caucho estándar hay un menor contenido de

caucho natural debido al uso de negro de humo en su formulación. En la tercera descomposición se evidencia una gran diferencia en la pérdida de masa lo cual se debe al mayor contenido de negro de humo presente en el caucho estándar.

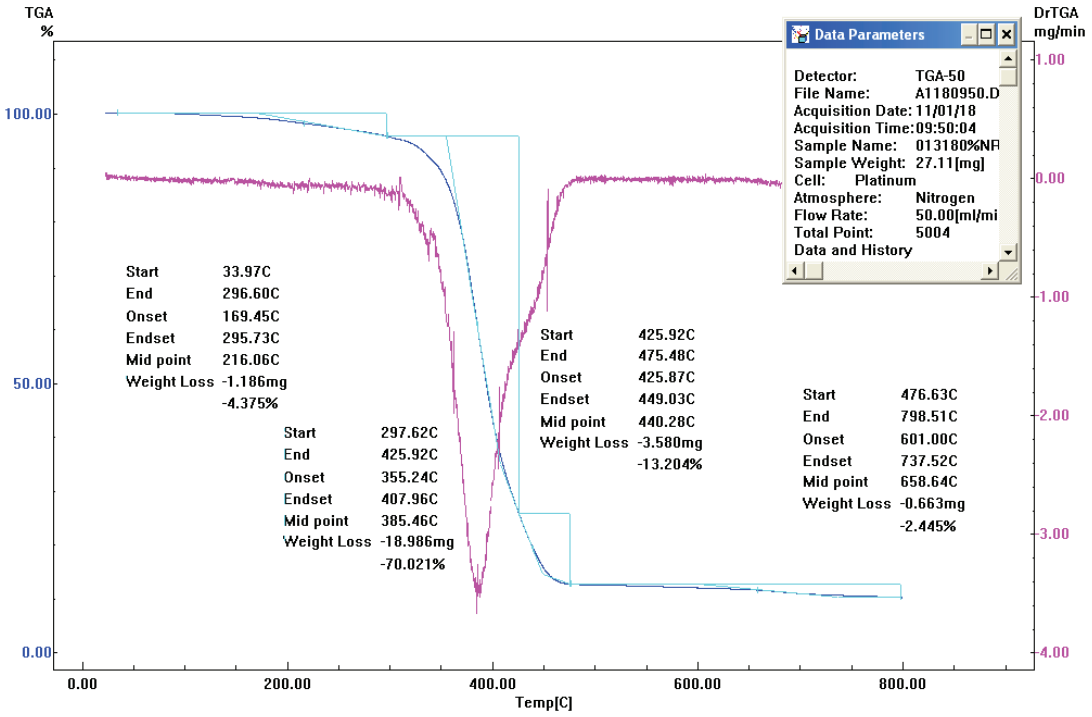


Figura 3.23. Termograma por TGA de la mezcla 80 % CND/20 % CNV con negro de humo

Tabla 3.18. Temperaturas de descomposición y pérdidas de masa para el caucho estándar y el caucho reciclado 80 % CD/20 % CNV

	Número de descomposición	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Pérdida de masa (%)
CAUCHO ESTANDAR (con negro de humo)	1	228,55	301,53	2,89
	2	354,07	447,30	67,59
	3	480,00	800,00	29,52
CAUCHO RECICLADO	1	169,45	295,73	4,38
	2	355,24	449,03	83,22
	3	480,00	800,00	12,40

De manera general, en el caso de ambas muestras de caucho reciclado, se observó que la temperatura de degradación inicial fue menor para el caucho

reciclado que para el caucho natural virgen, esta disminución puede estar relacionada con la disminución de la densidad de reticulación en el caucho reciclado.

3.4.3 DETERMINACIÓN DE APLICACIONES PARA EL CAUCHO RECICLADO OBTENIDO

De acuerdo a los requerimientos técnicos especificados en la Tabla 3.19, para la elaboración de pisos de gimnasio, se podría emplear caucho reciclado formado por 100 % CD, ya que los valores de resistencia a la tracción y elongación a la rotura cumplen con las especificaciones, y a pesar de que el valor de dureza no cumple con el especificado, se podría mejorar dicha propiedad al emplear cargas reforzantes.

Tabla 3.19. Requerimientos técnicos mínimos de diferentes aplicaciones

REQUERIMIENTOS TÉCNICOS MÍNIMOS				PROPIEDADES MECÁNICAS OBTENIDAS		
Aplicación	**Resistencia a la tracción (MPa)**	**Elongación a la rotura (%)**	**Dureza (Shore A)**	**Resistencia a la tracción (MPa)**	**Elongación a la rotura (%)**	**Dureza (Shore A)**
Pisos para gimnasios*	1,52	145-300	60	1,50	260,00	48,0
Suela para calzado de seguridad (ISO 20344)	15,00	300	67	17,80	1 050,00	51,6
Juntas flexibles para tubería (INEN 1592)	8,27	350	35-50	10,90	936,00	47,7

*(Basesport. s.f)

Para la elaboración de suelas para calzado de seguridad, se podría emplear una mezcla de 80 % CD / 20 % CNV con negro de humo, ya que sus propiedades de resistencia a la tracción y elongación a la rotura se ajustan a los requerimientos mínimos. De la misma manera que en el caso anterior, la dureza no se ajusta al

valor requerido, sin embargo, se puede mejorar este parámetro al incrementar la cantidad de negro de humo en la formulación del caucho reciclado.

La mezcla de 90 %CD / 10 % CNV sin negro de humo se ajusta con los requerimientos técnicos para la elaboración de juntas flexibles para tuberías, pues presenta concordancia con los valores determinados en los requerimientos técnicos.

En forma general, se observa que a pesar de existir pérdida de propiedades mecánicas por efecto del proceso de reciclaje, considerando que la cantidad de CD que se incorporó fue entre 70 – 90 %, los valores obtenidos en las propiedades son aptos para ser usados en distintas aplicaciones.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- La caracterización inicial de los desechos de látex de caucho natural vulcanizado permitió determinar que se trataba de un caucho blando y de gran elasticidad, de configuración cis y con una temperatura inicial de descomposición de 164,15 °C.

- La desvulcanización producida se evidenció en la disminución de la intensidad del enlace C-S (669,68 cm^{-1}) en todos los tratamientos, esto quiere decir que el caucho desvulcanizado retornó a su estructura inicial, es decir, sin la red de entrecruzamientos.

- De acuerdo al análisis estadístico las condiciones óptimas determinadas para el proceso de reciclaje fueron: composición del agente desvulcanizante de relación molar urea/ácido oxálico de 2/1, composición del agente desvulcanizante de 1 % y tiempo de re-vulcanización de 8 minutos.

- El caucho re-vulcanizado registró pérdidas en todas sus propiedades mecánicas respecto a la muestra original (desechos de látex de caucho natural vulcanizado). Sin embargo, al emplear cantidades de caucho natural virgen entre 10 - 30 % en la elaboración del material reciclado se logró incrementar significativamente las propiedades mecánicas en el caucho re-vulcanizado.

- La presencia de negro de humo en la formulación de los cauchos reciclados influyó positivamente en las propiedades mecánicas. En formulaciones con negro de humo, el caucho desvulcanizado obtenido pudo reemplazar el 80 % de caucho virgen sin afectar significativamente las características esenciales del caucho vulcanizado final.

- En todas las mezclas de caucho reciclado se observó que la dureza y la elongación a la rotura no sufrieron grandes cambios respecto a los desechos vulcanizados, mientras que la resistencia a la tracción disminuyó considerablemente.

- De manera general, se observó que la temperatura de descomposición inicial fue menor para los cauchos reciclados que para el caucho natural virgen, esta disminución puede estar relacionada con la disminución de la densidad de entrecruzamiento en el caucho reciclado.

- La mezcla de 80 % CD / 20 % CNV con negro de humo en su formulación, se podría emplear para la elaboración de suelas para calzado de seguridad. Mientras que la mezcla de 90 % CD / 10 % CNV sin negro de humo en su formulación, es apta para la elaboración de juntas flexibles para tuberías.

4.2 RECOMENDACIONES

- Optimizar la formulación del caucho para mejorar las propiedades mecánicas del caucho re-vulcanizado empleando diferentes tipos y proporciones de cargas reforzantes.

- Realizar un estudio reológico del tiempo óptimo de vulcanización en las diferentes mezclas de cauchos reciclados.

- Realizar un estudio del comportamiento mecánico del caucho reciclado, cuando es expuesto al medio externo: en la atmósfera, en cámara salina o en cámara ultravioleta, y observar la degradación producida.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abraham, E., Cherian, B. M., Elbi, P. A., Pothen, L. A., y Thomas, S. (2011). 2. Recent advances in the recycling of rubber waste. *Recent Developments in Polymer Recycling*, 47, 100.

2. Acuña, W., Mancipe, W., Prada, M., Torres, M., y Pérez, L. (2014). *Informe #3 Fabricación de piezas de caucho vulcanizado*. Recuperado de: https://www.academia.edu/5798820/Fabricacion_de_piezas_de_caucho. (Diciembre 2015).

3. *Antecedentes históricos del hule (caucho) en México.* (2015). Recuperado de: http://cihul.com/antecedentes-historicos-del-hule-caucho-en-mexico-parte-2/. (Diciembre 2015).

4. ASTM. (2010). *Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*. D2240 – 05. ASTM: Estados Unidos.

5. ASTM. (2012). *Standard Practice for Rubber—Evaluation of NR (Natural Rubber).* D3184-11. ASTM: Estados Unidos.

6. ASTM. (2013). *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension.* D412 − 06a. ASTM: Estados Unidos.

7. ASTM. (2014). *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. E1131 – 08. ASTM: Estados Unidos.

8. ASTM. (2015). *Standard Test Methods for Rubber - Identification by Infrared Spectrophotometry.* D3677 - 10e1. ASTM: Estados Unidos.

9. Balasubramanian, M. (2008). *Cure modeling and mechanical properties of counter rotating twin screw extruder devulcanized ground rubber tire—natural rubber blends*. doi: 10.1007/s10965-008-9211-5

10. Basesport. (s.f). *Pisos caucho para gimnasios.* Recuperado de: http://www.basesport.cl/productos/tatami/piso-para-salas-de-pesas/. (Febrero 2016).

11. Beirakh, L., Kopylov, M., Goldstein, V. (2004). *Patente ES 2 206 313 T3 Modificador para desvulcanizar los elastómeros curados, principalmente caucho vulcanizado, y método de desvulcanización mediante este modificador.*

12. Castro, G. (2008). *Materiales y compuestos para la industria del neumático.* Recuperado de: http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Materiales_y_Compuestos_para_la_Industria_del_Neumatico.pdf (Diciembre 2015).

13. Chu, Y., Suhe, Z., Yaqin, W., Bingwu, W., Meiling, W., y Minghan, H. (2013). Microbial desulfurization of waste latex rubber with Alicyclobacillus sp. *Polymer Degradation and Stability 98*. Recuperado de: http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.002

14. Cornish, K. (2014). *Biosynthesis of natural rubber (NR) in different rubber-producing species*. doi: 10.1533/9780857096913.1.3

15. De, S. K., Isayev, A., y Khait, K. (Eds.). (2005). *Rubber recycling.* CRC Press. Capítulo 4.

16. El poliisopreno *o caucho natural.* (2003). Recuperado de: http://www.eis.uva.es/~macromol/curso03-04/Poliisopreno/archivos/propiedades.htm (Diciembre 2015).

17. Fan R. L., Zhang Y., Li F., Zhang Y. X., Sun K., y Fan Y. Z.. (2001). Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates,‖ *Polym. Test., vol. 20, no. 8*, pp. 925–936.

18. FAO. (2004). *Perspectivas a Plazo Medio de los Productos Básicos Agrícolas*. Capítulo 4. Recuperado de: http://www.fao.org/docrep/007/y5143s/y5143s14.htm. (Diciembre 2015).

19. Forrest, M. (2014). *Recycling and re-use of waste rubber*. (Primera edición). Reino Unido: Editorial Smithers Rapra.

20. Gatenholm, P. y Felix, J. M. (1991). The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(3), 609-620.

21. González, L., Rodríguez, A., Valentín, J., Marcos, A., y Posadas, P. (2006). *Entrecruzamiento convencional y eficiente del caucho natural*. Recuperado de: http://digital.csic.es/bitstream/10261/34233/1/501.pdf. (Diciembre 2015).

22. Grupo agroindustrial. (2013). *Situación del Caucho a nivel mundial*. Recuperado de: http://www.grupoagroindustrial.net/index.php/es/informacion-de-mercados/industria-mundial-y-guatemalteca/situacion-del-caucho-a-nivel-mundial.. (Diciembre 2015).

23. Hassan, M. M., Aly, R. O., Aal, S. A., El-Masry, A. M., y Fathy, E. S. (2013). Mechanochemical devulcanization and gamma irradiation of devulcanized waste rubber/high density polyethylene thermoplastic elastomer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(5),* 1722-1729.

24. Hummel, D. O. (2012). *Atlas of plastics additives: analysis by spectrometric methods.* Springer Science y Business Media.

25. Ikeda, Y. (2014). *Understanding network control by vulcanization for sulfur cross-linked natural rubber (NR)*. doi: 10.1533/9780857096913.1.119

26. Industrias Rodero, SL (2016). *Caucho Natural: obtención, usos y propiedades.* Recuperado de: https://plus.google.com/+IndustriasRoderoSLPaterna/posts/5ZHuFW8R1kw. (Febrero 2016).

27. Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, INIAP. (s.f.). *El cultivo del caucho generará beneficios económicos al productor.* Recuperado de: http://www.iniap.gob.ec/nsite/index.php?option=com_contentyview=articleyid=239:el-cultivo-del-caucho-generara-beneficos-economicos-al-productorycatid=97yItemid=208. (Diciembre 2015).

28. International Rubber Study Group (2015). *Latest World Rubber Industry Outlook now available from IRSG.* Recuperado de: http://www.rubberstudy.com/news-article.aspx?id=5092yb=default.aspx (Enero 2016).

29. Isayev, A. (2013). Recycling of Rubbers. *The science and technology of rubber.* Academic press. Capítulo 15.

30. Isayev, A. (2014). *Recycling of natural and synthetic isoprene rubbers. Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber, 395.* doi: 10.1533/9780857096913.3.395.

31. Jana, G. K., y Das, C. K. (2005). Recycling natural rubber vulcanizates through mechanochemical devulcanization. *Macromolecular Research, 13(1)*, 30-38.

32. Janacek J. (1962). Reactions of polymers in bulk IV. Influence of structure and agglomeration of carbon black particles on deformation behavior,‖ *Rubber Chem. Technol., vol. 35, no. 3*.

33. Karger-Kocsis, J., Mészáros, L., y Bárány, T. (2013). Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science, 48(1),* 1-38. doi: 10.1007/s10853-012-6564-2.

34. Kleps, T., Piaskiewicz, M., y Parasiewicz, W. (2000). The use of thermogravimetry in the study of rubber devulcanization. *Journal of thermal analysis and Calorimetry, 60(1),* 271-277. Recuperado de: http://www.akademiai.com/doi/pdf/10.1023/A%3A1010134315762.

35. Kojima, M., Tosaka, M., y Ikeda, Y. (2004). Chemical recycling of sulfur-cured natural rubber using supercritical carbon dioxide. *Green Chemistry,6(2),* 84-89.

36. Kumnuantip, C., y Sombatsompop, N. (2003). Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends. Materials Letters, 57(21), 3167-3174. doi:10.1016/S0167-577X(03)00019-3.

37. Le Bras, J., & Bernal, E. D. (1960). *Fundamentos de ciencia y tecnología del caucho.*

38. Litvinov V. y Prajna P. (2002). *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*. (Primera edición). Reino Unido: Editorial Smithers Rapra.

39. Mark, J. E., Erman, B., y Eirich, F. (Eds.). (2005). Science and technology of rubber. Capítulo 7. Academic press

40. Martínez, A. (2006). *Técnicas de caracterización estructural: FTIR y RMN.* pp. 77-86. Quito

41. Mathew, G., Singh, R. P., Nair, N. R., y Thomas, S. (2001). *Recycling of natural rubber latex waste and its interaction in epoxidised natural rubber. Polymer,42*(5), 2137-2165.

42. Ministerio del Ambiente. (2014). *La Gestión Integral de Neumáticos Usados optimiza recursos para el manejo seguro de desechos*. Recuperado de http://www.ambiente.gob.ec/la-gestion-integral-de-neumaticos-usados-optimiza-recursos-para-el-manejo-seguro-de-desechos/ (Diciembre 2015).

43. Morton, M (1999). *Rubber Techonology*. Tercera edición. pp. 23- 30.

44. Mouri, M., Sato, N., Okamoto, H., Matsushita, M., Honda, H., Nakashima, K.,y Owaki, M. (2000). NG 99/05/283 Continuous devulcanisation by shear-flow stage reaction control technology for rubber recycling Part 4. Devulcanisation mechanism for EPDM. *International Polymer Science and Technology, 27(2)*, T-17.

45. Noordermeer, J. W., y Dierkes, W. K. (2015). Carbon Black Reinforced Elastomers. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. pp. 287-299.

46. Ojeda, M. (2012). *Vulcanización. Tecnología de los plásticos*. Recuperado de: http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/01/vulcanizacion.html. (Enero 2016).

47. Onyshchenko, E y Bartlet, P. (2006). *Network changes in recycled rubber* [Versión Adobe Digital editions]. ISSN 0035-9572.

48. Peng, M., Jianbo, S., Dong, X., y Guanghong, D. (2011). Study on Mechanical Grinding Characteristic and Mechanism of Renewable Rubber. *In Advances in Sustainable Manufacturing* (pp. 261-265). Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-20183-7_37.

49. Posada J., Jaramillo L., García L., Villegas P., Vargas C. (2014). Estudio comparativo de negro de humo y alúmina como cargas reforzantes en mezclas de caucho natural. *Revista Uis Ingenierías, 13(2).* Recuperado de:http://revistas.uis.edu.co/index.php/revistauisingenierias/article/view/4464. (Enero 2016).

50. Rajan, V. V., Dierkes, W. K., Joseph, R., y Noordermeer, J. W. M. (2006). Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. *Progress in polymer science, 31(9),* 811-834. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.08.003.

51. Rooj, S., Basak, G. C., Maji, P. K., y Bhowmick, A. K. (2011). New route for devulcanization of natural rubber and the properties of devulcanized rubber. *Journal of Polymers and the Environment, 19(2),* 382-390. doi: 10.1007/s10924-011-0293-5.

52. Sadaka, F., Campistron, I., Laguerre, A., y Pilard, J. F. (2012). Controlled chemical degradation of natural rubber using periodic acid: Application for recycling waste tyre rubber. *Polymer Degradation and Stability, 97(5),* 816-828.

53. Salomon, G., y Van Der Schee, A. C. (1954). Infrared analysis of isomerized, vulcanized and oxidized natural rubber. *Journal of Polymer Science,14(74),* 181-192.

54. Scuracchio, C. H., Waki, D. A., y da Silva, M. L. (2007). Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. *Journal of thermal analysis and calorimetry, 87(3),* 893-897.

55. Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy*. John Wiley y Sons, Inc.

56. Sutanto, P., Laksmana, F. L., Picchioni, F., y Janssen, L. P. B. M. (2006). Modeling on the kinetics of an EPDM devulcanization in an internal batch mixer using an amine as the devulcanizing agent. *Chemical engineering science, 61(19)*, 6442-6453. doi:10.1016/j.ces.2006.05.024.

57. Thaicharoen, P., Thamyongkit, P., y Poompradub, S. (2010). Thiosalicylic acid as a devulcanizing agent for mechano-chemical devulcanization. *Korean*

Journal of Chemical Engineering, *27(4),* 1177-1183. doi: 10.1007/s11814-010-0168-9.

58. Urrego, W. (2014). *Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural Colombiano.* Recuperado de:https://repository.eafit.edu.co/xmlui/bitstream/handle/10784/2836/William_UrregoYepes_2014.pdf?sequence=1yisAllowed=y. (Enero 2016).

59. Vashchenko, Y. N. (2013). Analysis of the effectiveness of treating ground vulcanisate with modifiers on different equipment. *International Polymer Science and Technology, 40(3),* T43.

60. Vega-Baudrit, J., Sibaja-Ballestero, M., Hernández-Hernández, M. E., y Alvarado-Aguilar, P. (2006). Síntesis y caracterizacion de redes elastomericas de poliuretano (EPU) utilizado en la elaboración de calzado. II: Utilización De Modelos Matemáticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros,* 7(3), 174-198. Recuperado de: http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/AGO06/vega.pdf (Abril 2016).

61. Velásquez, S. M., y Giraldo, D. H. (2014). Characterization and evaluation of vulcanization time for colombian natural rubber from three hevea brasiliensis tree clones. *Ingeniería y competitividad, 16(2),* 225-233. Recuperado de: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0123-30332014000200020yscript=sci_arttextytlng=es. (Enero 2016).

62. Villars D. S. (1957). Studies on carbon black. III. Theory of bound rubber,‖ *Rubber Chem. Technol*., vol. 30, no. 1, pp. 157–169.

63. Yehia, A. (2004). Recycling of rubber waste. *Polymer-Plastics technology and engineering*, 43(6), 1735-1754. doi: 10.1081/PPT-200040086.

64. Zhang, X., Lu, C., y Liang, M. (2007). Devulcanisation of natural rubber vulcanisate through solid state mechanochemical milling at ambient temperature. *Plastics, Rubber and Composites*, 36(7-8), 370-376. doi: 10.1179/174328907X237584.

65. Zhang, X., Lu, C., y Liang, M. (2009). Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *Journal of Polymer Research,* 16(4), 411-419. doi: 10.1007/s10965-008-9243-x

ANEXOS

ANEXO I

CÁLCULO PARA LA COMPOSICIÓN Y CONCENTRACIÓN DEL AGENTE DESVULCANIZANTE

La concentración del agente desvulcanizante se determinó respecto a la cantidad de caucho a desvulcanizarse. El peso del agente corresponde a la masa de urea y ácido oxálico necesarios para desvulcanizar 100 g como se indica en la ecuación [AI.1]:

$$Peso\ agente = \frac{Concentración\ agente\ (\%) * 100\ g}{100\ \%} \qquad [AI.1]$$

Se ensayaron tres diferentes relaciones molares: urea/ácido oxálico. Por ejemplo para la relación molar 2/1, se determinan las moles necesarias a partir del desarrollo de las ecuaciones [AI.2] a [AI.4]:

$$\frac{n_{urea}}{n_{ácido}} = \frac{2}{1} \qquad [AI.2]$$

$$n_{urea} * PM_{urea} + n_{ácido} * PM_{ácido} = Peso\ agente \qquad [AI.3]$$

$$2n_{ácido} * 60 + n_{aácido} * 90 = Peso\ agente \qquad [AI.4]$$

$$n_{ácido} = \frac{Peso\ agente}{210} \qquad [AI.5]$$

$$n_{urea} = 2\ n_{ácido} \qquad [AI.6]$$

Donde:

m: masa (g)

n: moles

PM: peso molecular (g/mol)

Una vez determinadas las moles de la urea y de ácido oxálico calculadas a partir de las ecuaciones [AI.5] y [AI.6] se multiplican por su respectivo peso molecular y se obtiene la masa de urea y ácido oxálico a emplearse.

ANEXO II

TERMOGRAMAS

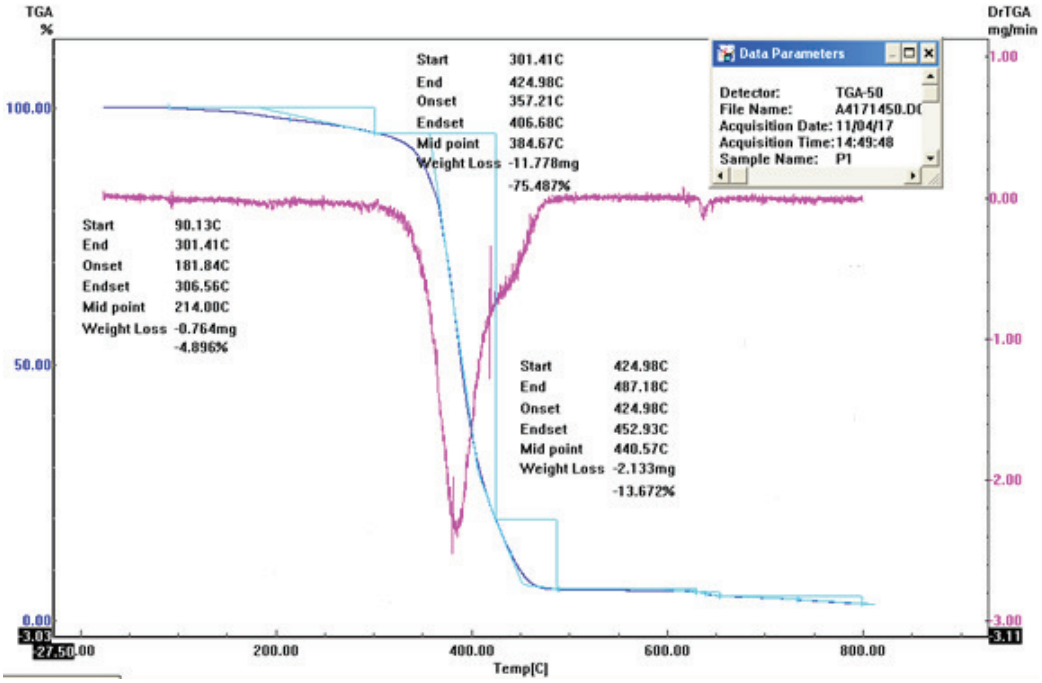


Figura AII. 1 Termograma por TGA de la lámina de látex de caucho natural vulcanizado

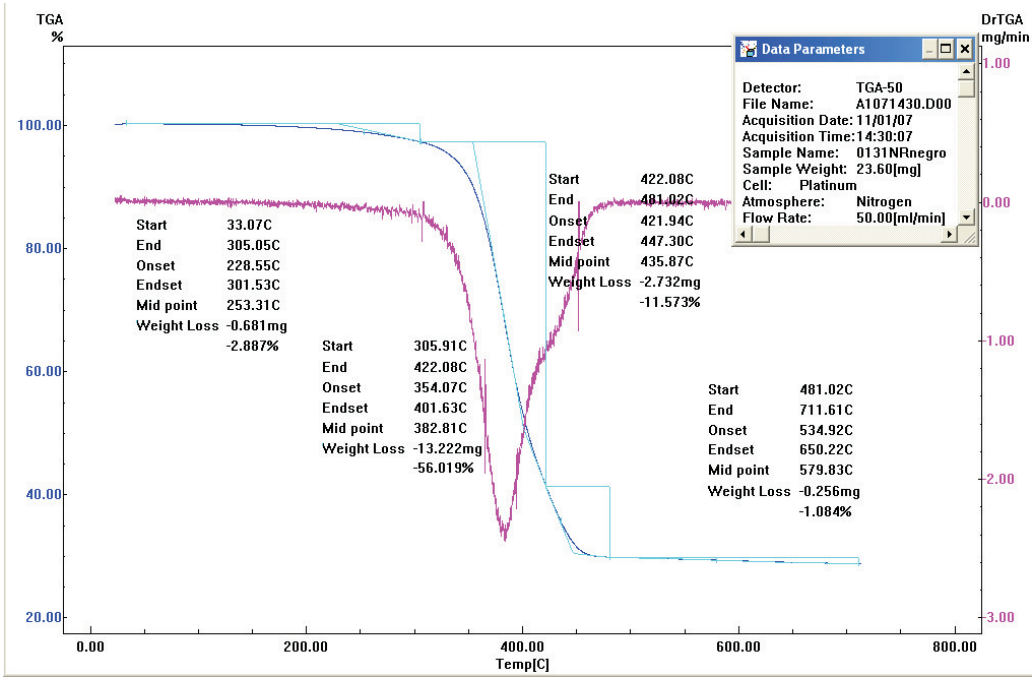


Figura AII. 2 Termograma por TGA de caucho natural estándar con negro de humo

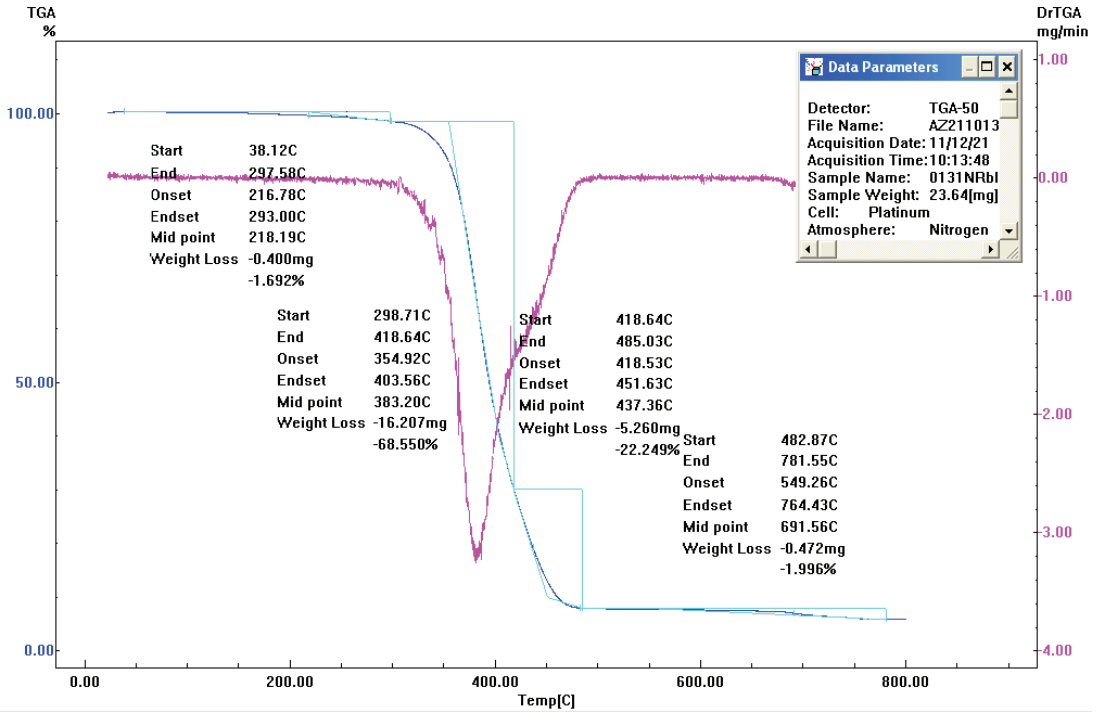
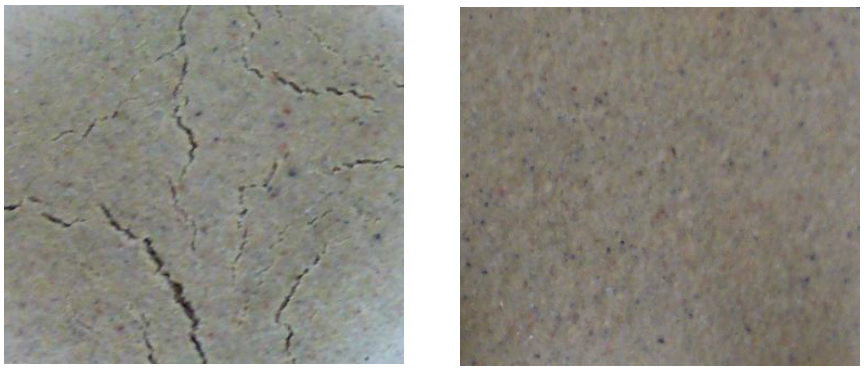


Figura AII. 3 Termograma por TGA de caucho natural estándar sin negro de humo

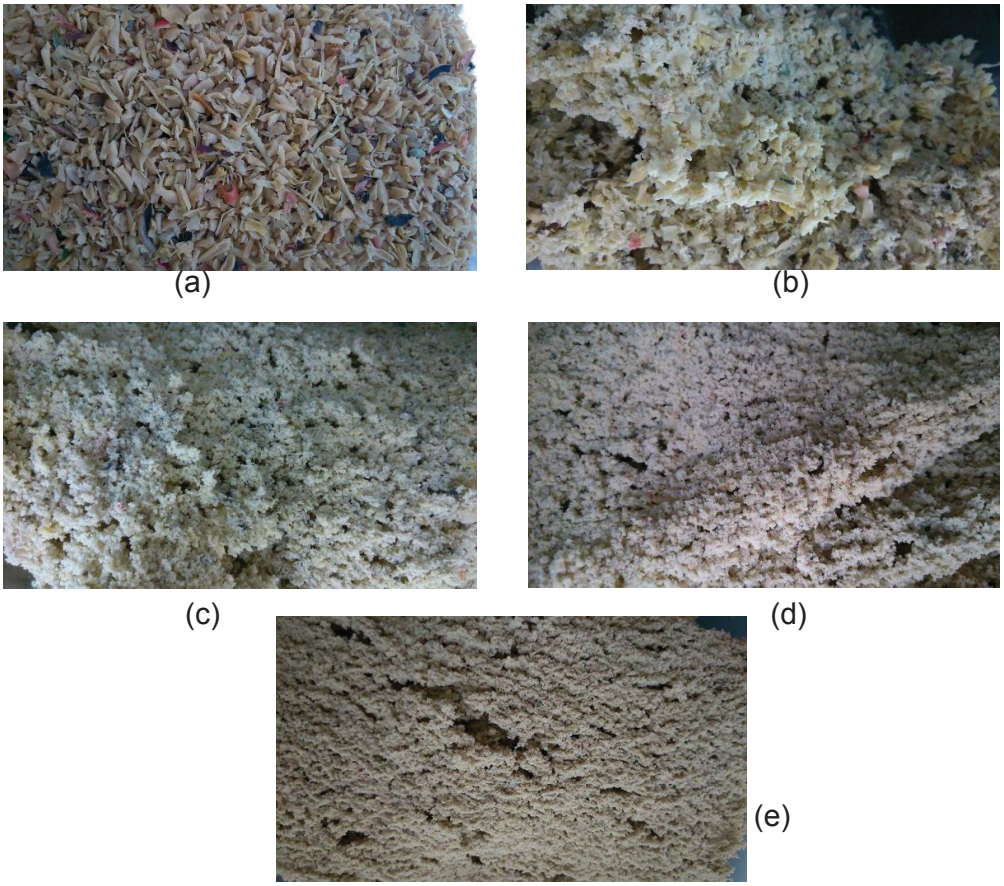
ANEXO III

FOTOGRAFÍAS DEL PROCESO DE DESVULCANIZACIÓN



(a) (b)

Figura AIII. 1 Caucho re-vulcanizado (a) sin agente desvulcanizante. (b) con agente desvulcanizante



(a) (b) (c) (d) (e)

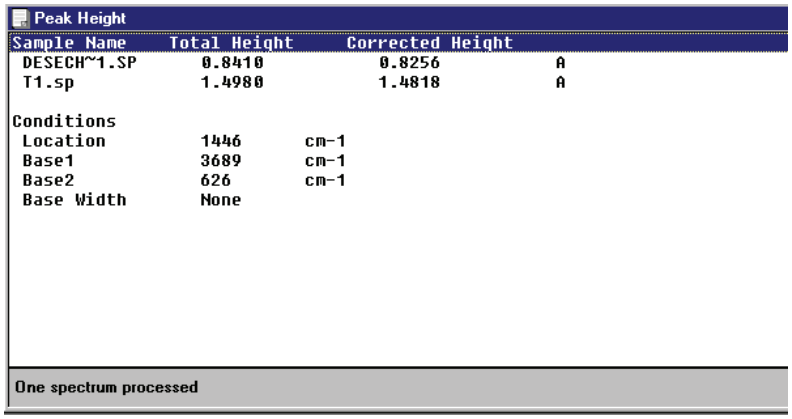
Figura AIII. 2 Proceso de desvulcanización (a) Desechos iniciales (b) un ciclo (c) cinco ciclos (d) diez ciclos (e) quince ciclos

ANEXO IV

DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD DEL ENLACE C-S

En la Figura AIV.1 se muestra un ejemplo de la determinación de las alturas corregidas por el software del FTIR.

La línea base empleada fue de 3 689 a 626 cm^{-1}.



Peak Height

Sample Name	Total Height		Corrected Height	
DESECH~1.SP	0.8410		0.8256	A
T1.sp	1.4980		1.4818	A

Conditions

Location	1446	cm-1
Base1	3689	cm-1
Base2	626	cm-1
Base Width	None	

One spectrum processed

Figura AIV. 1 Determinación de la altura de la banda a 1 446 cm^{-1} para el tratamiento -1,-1 mediante el software Spectrum V3.02

La banda de referencia, fue el de 1 446 cm^{-1}. Una vez determinada la altura corregida de cada pico, se calculó la relación entre la banda de referencia y la banda del que se quiere conocer la intensidad. Para el tratamiento composición del agente desvulcanizante -1 y concentración del agente desvulcanizante -1, se determinó los datos mostrados en la Tabla AIV.1.

Tabla AIV. 1 Determinación de la intensidad del enlace C-S para el tratamiento -1, -1

Altura de la banda a 1 446 cm^{-1}	Altura de la banda a 669,68 cm^{-1}	Relación bandas	Intensidad de la banda a 669,68 cm^{-1}
1,482	0,118	0,118/1,482	0,079

Los resultados que se muestran en la Tabla AIV.2 constituyen el promedio de la intensidad de banda de tres espectros diferentes. Sin embargo, en algunos espectros no se pudo cuantificar el enlace C-S (debido a diferencias en el índice

de refracción de las muestras o impurezas en el cristal al momento de realizar el análisis) y se reportó el único valor del que se disponía.

Tabla AIV. 2 Intensidad del enlace C-S a 669,68 cm^{-1}

NIVELES DE LOS FATORES A Y B	INTENSIDAD DE LA BANDA C-S
-1,-1	0,091
1,1	0,026
0,-1	0,028
-1,1	0,005
1, 0	0,089
0,0	0,015
0, 1	0,014
-1, 0	0,024
1,-1	0,011
Desechos vulcanizados (control)	0,300

ANEXO V

RESULTADOS DE LOS VALORES DE RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y ELONGACIÓN A LA ROTURA DE CADA EXPERIMENTO

Con respecto a los factores y niveles del diseño experimental mostrados en la Tabla 2.2 se muestra la combinación de niveles de los 81 tratamientos ensayados.

Tabla AV. 1 Valores de resistencia a la tracción de cada tratamiento

NIVELES	N° de tratamiento	Resistencia a la tracción (MPa)				Valor promedio	
1 1 1	3	1,17	1,32	1,37	1,27	1,28	±0,09
	50	1,21	1,27	1,31	1,31	1,28	±0,05
	80	1,20	1,32	1,36	1,27	1,29	±0,07
1 1 -1	2	1,09	1,23	1,10	1,10	1,13	±0,07
	40	1,16	1,34	1,28	1,18	1,24	±0,08
	75	1,12	1,07	1,01	1,13	1,08	±0,06
0 -1 1	9	1,67	1,53	1,61	1,55	1,59	±0,06
	36	1,28	1,23	1,26	1,09	1,22	±0,09
	58	1,48	1,52	1,40	-	1,47	±0,06
1 1 0	22	1,33	1,18	1,35	1,13	1,25	±0,11
	30	1,25	1,28	1,23	1,15	1,23	±0,06
	61	1,34	1,30	1,25	-	1,30	±0,05
0 -1 -1	4	1,47	1,31	1,36	1,29	1,36	±0,08
	45	1,23	1,22	1,20	-	1,22	±0,02
	71	1,45	1,33	1,38	1,42	1,40	±0,05
-1 1 0	19	1,47	1,35	1,39	1,19	1,35	±0,12
	31	1,32	1,33	1,25	-	1,30	±0,04
	65	1,40	1,35	1,30	-	1,35	±0,05
1 0 1	12	1,41	1,48	1,52		1,47	±0,05
	29	1,34	1,29	1,31	-	1,31	±0,03
	81	1,46	1,41	1,31	-	1,39	±0,08
-1 -1 -1	16	1,11	1,18	1,03	-	1,11	±0,08
	32	1,33	1,42	1,11	-	1,29	±0,16
	56	1,04	1,07	1,06	-	1,06	±0,02
0 0 0	23	1,19	1,08	1,17	1,13	1,14	±0,05
	34	1,40	1,36	1,40	1,49	1,41	±0,05
	66	1,08	1,09	1,01	1,12	1,08	±0,05

Tabla AV.1. Valores de resistencia a la tracción de cada tratamiento **(continuación...)**

NIVELES	N° de tratamiento	Resistencia a la tracción (MPa)				Valor promedio	
1	18	1,22	1,30	1,34	1,25	1,28	±0,05
-1	28	1,44	1,49	1,56	-	1,50	±0,06
-1	79	1,52	1,49	1,45	-	1,49	±0,04
0	20	1,07	1,20	1,20	0,99	1,12	±0,10
1	49	1,12	1,09	1,09	1,10	1,10	±0,01
0	73	1,24	1,26	1,17	-	1,22	±0,05
1	21	1,61	1,68	1,48	1,25	1,51	±0,19
0	33	1,20	1,35	1,37	-	1,31	±0,09
-1	77	1,18	1,27	1,22	-	1,22	±0,05
0	11	0,86	1,14	1,14	1,06	1,05	±0,13
1	39	0,97	0,89	0,97	0,87	0,93	±0,05
-1	70	1,01	1,05	0,98	-	1,01	±0,04
-1	1	1,23	1,22	1,01	1,04	1,13	±0,12
0	44	1,18	1,19	1,12	1,09	1,15	±0,05
-1	55	1,10	1,17	1,14	1,10	1,13	±0,03
-1	10	1,19	1,34	1,30	1,20	1,26	±0,07
0	53	1,35	1,28	1,25	-	1,29	±0,05
0	63	1,40	1,17	1,34	-	1,30	±0,12
-1	5	1,32	1,45	1,29	1,19	1,31	±0,11
0	46	1,56	1,39	1,45	-	1,47	±0,09
1	59	1,27	1,40	1,34	-	1,34	±0,07
-1	25	1,42	1,24	1,29	1,31	1,32	±0,08
1	52	1,45	1,44	1,26	-	1,38	±0,11
1	74	1,34	1,29	1,40	-	1,34	±0,06
1	13	1,35	1,27	1,20	1,29	1,28	±0,06
-1	51	1,47	1,61	1,68	-	1,59	±0,11
1	72	1,65	1,61	1,47	1,52	1,56	±0,08
-1	17	1,10	1,28	1,22	-	1,20	±0,09
-1	54	1,60	1,20	1,42	-	1,41	±0,20
1	68	1,20	1,25	1,10	-	1,18	±0,08
0	8	1,10	1,28	1,13	1,20	1,18	±0,08
0	43	1,32	1,38	1,20	1,27	1,29	±0,08
1	76	1,30	1,17	1,32	-	1,26	±0,08
1	26	1,78	1,72	1,52	1,64	1,67	±0,11
0	37	1,44	1,22	1,31	1,26	1,31	±0,10
0	64	1,39	1,37	1,38	-	1,38	±0,01

Tabla AV.1. Valores de resistencia a la tracción de cada tratamiento **(continuación...)**

NIVELES	N° de tratamiento	Resistencia a la tracción (MPa)				Valor promedio	
0	6	1,51	1,59	1,49	-	1,53	±0,05
-1	35	1,28	1,28	1,19	0,94	1,17	±0,16
0	62	1,74	1,68	1,70	-	1,71	±0,03
0	42	1,16	0,94	1,04	1,08	1,06	±0,09
0	7	1,38	1,19	1,36	1,17	1,28	±0,11
-1	78	1,07	1,03	1,01	1,03	1,04	±0,03
-1	57	1,09	1,23	1,26	1,20	1,20	±0,07
1	15	1,30	1,20	1,23	1,20	1,23	±0,05
-1	47	1,10	1,13	1,13	-	1,12	±0,02
0	24	1,21	1,22	1,19	1,28	1,23	±0,04
1	41	1,03	1,13	1,17	1,12	1,11	±0,06
1	80	1,32	1,25	1,20	1,29	1,27	±0,05
-1	27	1,35	1,39	1,41	-	1,38	±0,03
-1	48	1,46	1,55	1,38	-	1,46	±0,09
0	69	1,27	1,22	1,05	-	1,18	±0,12
1	14	1,44	1,32	1,47	1,36	1,40	±0,07
-1	38	1,64	1,44	1,54	-	1,54	±0,10
0	67	1,50	1,66	1,62	1,52	1,58	±0,08

Tabla AV. 2 Valores de elongación a la rotura para cada tratamiento

NIVELES	N° de tratamiento	Elongación a la rotura (%)				Valor promedio	
1	3	232	277	286	253	262,00	±24,37
1	50	250	257	266	285	264,50	±15,15
1	80	247	272	284	290	273,25	±19,03
1	2	186	224	190	201	200,25	±17,06
1	40	205	243	237	213	224,50	±18,36
-1	75	205	189	194	196	196,00	±6,68
0	9	318	290	303	294	301,25	±12,42
-1	36	229	221	243	192	221,25	±21,52
1	58	262	256	236	-	251,33	±13,61
1	22	255	214	267	271	251,75	±26,07
1	30	261	265	255	234	253,75	±13,79
0	61	273	258	257	-	262,67	±8,96

Tabla AV.2. Valores de elongación a la rotura para cada tratamiento **(continuación...)**

NIVELES	N° de tratamiento	Elongación a la rotura (%)				Valor promedio	
0	4	243	217	225	214	224,75	±13,02
-1	45	195	190	196	-	193,67	±3,21
-1	71	220	190	218	230	214,50	±17,16
-1	19	313	313	333	290	312,25	±17,58
1	31	268	292	292	-	284,00	±13,86
0	65	315	291	280	-	295,33	±17,90
1	12	278	201	293	326	274,50	±52,94
0	29	280	244	233	-	252,33	±24,58
1	81	269	261	260	-	263,33	±4,93
-1	16	183	198	181	-	187,33	±9,29
-1	32	212	225	185	-	207,33	±20,40
-1	56	161	177	169	-	169,00	±8,00
0	23	219	210	209	225	215,75	±7,63
0	34	252	261	267	281	265,25	±12,18
0	66	208	209	191	215	205,75	±10,31
1	18	219	215	245	201	220,00	±18,37
-1	28	228	235	262	-	241,67	±17,95
-1	79	240	235	234	-	236,33	±3,21
0	20	205	258	257	191	227,75	±34,83
1	49	257	245	249	241	248,00	±6,83
0	73	267	266	252	-	261,67	±8,39
1	21	278	303	269	224	268,50	±32,97
0	33	206	228	236	-	223,33	±15,53
-1	77	212	200	199	-	203,67	±7,23
0	11	205	235	234	203	219,25	±17,63
1	39	183	166	199	163	177,75	±16,68
-1	70	220	192	186	-	199,33	±18,15
-1	1	212	211	181	189	198,25	±15,65
0	44	213	209	201	205	207,00	±5,16
-1	55	183	189	214	205	197,75	±14,27
-1	10	231	281	282	235	257,25	±28,05
0	53	243	231	228	-	234,00	±7,94
0	63	300	198	257	-	251,67	±51,21
-1	5	290	348	293	249	295,00	±40,64
0	46	303	277	286	-	288,67	±13,20
1	59	267	284	266	-	272,33	±10,12

Tabla AV.2. Valores de elongación a la rotura para cada tratamiento **(continuación...)**

NIVELES	N° de tratamiento	Elongación a la rotura (%)				Valor promedio	
-1	25	340	299	315	315	317,25	±16,94
1	52	329	330	287	-	315,33	±24,54
1	74	274	276	308	-	286,00	±19,08
1	13	252	259	220	229	240,00	±18,49
-1	51	242	258	293	-	264,33	±26,08
1	72	287	292	287	259	281,25	±15,02
-1	17	190	212	219	-	207,00	±15,13
-1	54	271	216	237	-	241,33	±27,75
1	68	209	212	190	-	203,67	±11,93
0	8	205	277	223	249	238,50	±31,38
0	43	263	311	232	247	263,25	±34,26
1	76	255	231	263	-	249,67	±16,65
1	26	335	331	295	300	315,25	±20,66
0	37	269	225	244	235	243,25	±18,84
0	64	251	243	239	-	244,33	±6,11
0	6	263	292	258	-	271,00	±18,36
-1	35	200	220	224	180	206,00	±20,26
0	62	273	268	285	-	275,33	±8,74
0	42	214	149	210	209	195,50	±31,08
0	7	253	205	258	214	232,50	±26,89
-1	78	192	168	190	204	188,50	±15,00
-1	57	215	248	258	242	240,75	±18,39
1	15	250	236	245	232	240,75	±8,22
-1	47	196	214	216	-	208,67	±11,02
0	24	290	279	267	287	280,75	±10,28
1	41	230	281	267	257	258,75	±21,55
1	80	293	279	253	302	281,75	±21,38
-1	27	240	227	230	-	232,33	±6,81
-1	48	251	271	240	-	254,00	±15,72
0	69	207	195	177	-	193,00	±15,10
1	14	260	239	258	245	250,50	±10,15
-1	38	269	233	266	-	256,00	±19,97
0	67	254	297	273	270	273,50	±17,75

En algunos tratamientos se ensayaron solamente tres probetas, debido a que la lámina de caucho re-vulcanizado obtenido no se formaba completamente.