



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

Diseño y caracterización de materiales compuestos en base de caucho natural vulcanizado y nanofillers.

Guevara Bustillos, Juan David.

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica.

Carrera de Ingeniería Mecánica.

Trabajo de integración curricular previo a la obtención del título de Ingeniero Mecánico.

Ing. Sánchez Sánchez, Xavier Rolando Ph. D.

27 de febrero del 2024



Plagiarism and AI Content Detection Report

TIC JUAN GUEVARA para copyleaks.pdf

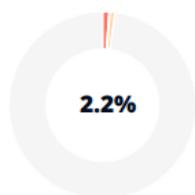
Scan details

Scan time:
February 28th, 2024 at 20:53 UTC

Total Pages:
38

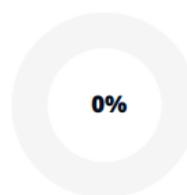
Total Words:
9395

Plagiarism Detection



Types of plagiarism		Words
Identical	1.1%	108
Minor Changes	0.1%	14
Paraphrased	0.9%	80
Omitted Words	0%	0

AI Content Detection



Text coverage		Words
AI text	0%	0
Human text	100%	9395

[Learn more](#)



XAVIER ROLANDO
SANCHEZ SANCHEZ



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería Mecánica

Certificación

Certifico que el trabajo de integración curricular “**Diseño y caracterización de materiales compuestos en base de caucho natural vulcanizado y nanofillers**” fue realizado por **Guevara Bustillos Juan David**; el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Sangolquí, 27 de febrero del 2024

Ing. Sánchez Sánchez, Xavier Rolando Ph. D.

CC: 1712575826



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería Mecánica

Responsabilidad de Autoría

Yo, **Guevara Bustillos Juan David**, con cedula de ciudadanía n° **1725248767**, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de integración curricular "**Diseño y caracterización de materiales compuestos en base de caucho natural vulcanizado y nanofillers**" es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros.

Sangolquí, 27 de febrero del 2024

Guevara Bustillos, Juan David.

CC: 1725248767



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería Mecánica

Autorización de Publicación

Yo, **Guevara Bustillos Juan David**, con cedula de ciudadanía n° **1725248767**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de integración curricular "**Diseño y caracterización de materiales compuestos en base de caucho natural vulcanizado y nanofillers**" en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Sangolquí, 27 de febrero del 2024

Guevara Bustillos, Juan David.

CC: 1725248767

Dedicatoria

A mis padres,

Quiero dedicarles este documento a mis papás, mi mami Zoily y mi pa Pepe, que han puesto todas las trabas para que yo no desista de obtener este logro, gracias a ustedes, hoy, soy un ingeniero y espero hacerlos sentir orgullosos en un futuro no muy lejano.

Y a mis hermanos,

Diego y Mateo, que han estado a mi lado desde el inicio de sus vidas, jugando, peleando, riendo, llorando, viviendo, quiero dedicarles este pequeño logro en aras de que consigan más, muchos más logros a lo largo de sus vidas y que sepan que en cada decisión que tomo, están presentes.

A mi familia,

A mis abuelitos, tíos y primos; no solo el presente documento, sino, solamente los últimos 27 años de la vida que he tenido la dicha de tenerlos como mi familia, nada de lo que soy, ni de lo que podría llegar a ser sería posible sin haberlos tenido a mi lado.

Agradecimientos

A mis padres,

Por haberme empujado tan fuerte para que pudiera terminar la carrera que un día comencé.

A mis hermanos,

Por caminar junto a mí, pelear conmigo, molestarme o ser molestados por mí, pero, sobre todo por siempre estar ahí.

A mis Abuelitos,

Por haber traído a mis padres a este mundo y haber hecho que esto, sea posible.

A mis tíos,

Nelly, Luis, Edith, Anita, Rene, JC, Miri, Manolo y Mario, por haberme jalado las orejas cuando me lo merecía y cuando no, y también por haberme premiado cuando merecía y cuando no; por haber ayudado a mis padres a criar a alguien tan complicado como yo.

A mis primos,

Javi, Romi, Andre, Ricky, Pablo, Cielito, Pedro, Daniel, Alex, Josue, Viko y Gali, por ser parte tan importante de mi vida, por considerarlos mis hermanos, por haber crecido juntos y por qué este pequeño logro sea un impulso más grande y logren mucho más en la vida.

A Ali,

Por haberte cruzado en mi vida al iniciar la carrera, por haber sido una fuerza tan grande en mi vida, por haber compartido junto a mi todos estos años y por ser mi mejor amiga desde el primer día que nos conocimos.

A mis amigos,

Jhon, Denis, Sebas e Iva, Dieguito, Miguelo, Erii y los que no recuerdo en este preciso momento, agradecerles por todos sus años de amistad, por haberme ayudado cuando lo he necesitado y por qué nuestro tiempo no termine jamás.

A Perlita Concepción,

Por haber aparecido cuando no te buscaba, por haberme sonreído cuando te vi por primera vez, por tu amor incondicional, porque muevas la cola cada día de tu vida, y por agradecerte que seas mi compañera de vida.

A todos ustedes,

¡GRACIAS TOTALES!

Índice de contenidos.

Resumen.	18
Abstract.....	19
Capítulo I: Generalidades.....	20
Introducción.....	20
Antecedentes.....	20
Definición del Problema.....	21
Objetivos.....	21
Objetivo General.....	21
Objetivos Específicos.....	21
Alcance del Proyecto.....	22
Justificación del proyecto.....	22
Área de influencia.....	23
Capítulo II: Marco teórico.....	23
Materiales en ingeniería.....	23
Polímeros.....	26
Materiales compuestos.....	28
Nanocompuestos.....	29
Caucho vulcanizado.....	29

Nanofillers comúnmente usados.....	30
Nanotubos de carbono (CNT).....	31
Óxido de grafeno (GO).....	31
Nano dióxido de titanio (TiO ₂).....	31
Nanofibras de Kevlar.....	32
Capitulo III: Diseño, desarrollo y caracterización.....	33
Definición de la metodología, fases y normas técnicas para la caracterización de propiedades mecánicas.....	33
Metodología de desarrollo.....	33
Definición de fases.....	34
Norma técnica / Parámetros del test de tensión.....	35
Norma técnica / Parámetros del test de dureza.....	36
Selección de nanofillers y matriz de caucho.....	37
Composición base de las fases uno, dos y tres.....	37
Fase uno.....	38
Fase dos.....	38
Fase tres.....	39
Definición de proceso.....	40
Proceso de mezclado.....	40
Proceso de vulcanizado.....	44
Desarrollo de las fases uno, dos y tres.....	44

Fase uno.....	45
Fase dos.....	46
Fase tres.....	53
Caracterización del material por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier "FTIR"	54
Capitulo IV: Análisis de resultados.....	58
Análisis de resultados.	58
Esfuerzo a rotura.....	58
Deformación unitaria.....	60
Dureza.....	62
Análisis del comportamiento mecánico mostrado por los nanocompuestos.....	64
Esfuerzo a fluencia.....	65
Análisis del ensayo "FTIR"	66
Capitulo V: Análisis económico.....	70
Desglose de costos.....	70
Materiales.....	70
Equipo de seguridad.....	71
Energético.....	71
Mano de obra.....	72
Total.....	73
Análisis de costos.....	74

Capítulo VI: Conclusiones y recomendaciones	74
Conclusiones.	74
Recomendaciones.....	78
Capitulo VII: Bibliografía y apéndices.....	79
Bibliografía.	79
Apéndices.....	82

Índice de Tablas.

Tabla 1. Formulación para el compuesto desarrollado en la fase uno.....	38
Tabla 2. Formulación inicial para los compuestos desarrollados en la fase dos.	39
Tabla 3. Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la fase uno.	45
Tabla 4. Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la etapa uno, fase dos.....	47
Tabla 5. Matriz de diseño de experimentos del DOE - A.	48
Tabla 6. Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la etapa dos, fase dos.....	49
Tabla 7. Matriz de diseño de experimentos del DOE - B.	51
Tabla 8. Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la etapa tres, fase dos.....	52
Tabla 9. Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la fase tres.	53
Tabla 10. Comparación del esfuerzo a rotura de los nanocompuestos con nanofibras de kevlar con la formulación base.	59
Tabla 11. Comparación del esfuerzo a rotura de los nanocompuestos con nanofibras de carbono con la formulación base.	59
Tabla 12. Comparación del esfuerzo a rotura de los nanocompuestos con nanopartículas de dióxido de titanio con la formulación base.	60
Tabla 13. Comparación de la deformación unitaria de los nanocompuestos con nanofibras de kevlar con la formulación base.....	61
Tabla 14. Comparación de la deformación unitaria de los nanocompuestos con nanofibras de carbono con la formulación base.....	61

Tabla 15. Comparación de la deformación unitaria de los nanocompuestos con nanopartículas de dióxido de titanio con la formulación base.....	62
Tabla 16. Dureza de los compuestos más relevantes y comparación con cada uno de los compuestos base.....	63
Tabla 17. Grupos funcionales hallados en los compuestos desarrollados.	67
Tabla 18. Desglose de costos de los materiales.....	70
Tabla 19. Desglose de costos del equipo de seguridad.	71
Tabla 20. Desglose de costos energéticos.	71
Tabla 21. Desglose de costos por mano de obra.	72
Tabla 22. Desglose de costos totales.	73

Índice de Figuras.

Figura 1. Puente de estructura metálica.....	24
Figura 2. Bloques de cerámica refractaria.	24
Figura 3. Paracaídas hecho de tela Nylon.....	25
Figura 4. Circuito con semiconductores.....	25
Figura 5. Compuesto de fibra de vidrio, vista microscópica.	26
Figura 6. Esquema de polimerización.	27
Figura 7. Creación de enlaces cruzados entre cadenas poliméricas.....	30
Figura 8. Diagrama de flujo de la metodología.....	34
Figura 9. Diagrama de proceso para mezcla del compuesto de la fase uno.....	40
Figura 10. Diagrama de proceso para mezcla del compuesto de la fase dos.	41
Figura 11. Diagrama de proceso para mezcla del compuesto de la fase tres.	42
Figura 12. Ensayos a tracción de las muestras de la fase 1.	45
Figura 13. Ensayo a tracción de las muestras de la etapa uno, fase dos.	46
Figura 14. Ensayo a tracción de las muestras de la etapa dos, fase dos.	49
Figura 15. Ensayo a tracción de las muestras de la etapa tres, fase dos.	51
Figura 16. Ensayo a tracción de las muestras de la fase tres.....	53
Figura 17. Resultados del ensayo FTIR para el compuesto base de la fase tres (F2.3.G), el compuesto final con nanopartículas de carbono (F3.2.A) y el compuesto final con nanopartículas de dióxido de titanio (F3.3.A).....	55
Figura 18. Ensayo " FTIR " de Johns J. et al.	55
Figura 19. Ensayo " FTIR " de Karabork F. et al.	57
Figura 20. Gráfica de esfuerzo - deformación para distintos materiales con y sin esfuerzo de fluencia visible.	66

Figura 21. Ensayos "FTIR" con picos de transmitancia señalados.	67
--	----

Índice de Ecuaciones.

Ecuación 1. Esfuerzo a rotura.	44
Ecuación 2. Deformación unitaria.....	44

Resumen.

El proyecto comenzó con una investigación acerca de nanopartículas y del proceso de vulcanizado de caucho natural, a continuación, se subdividió y organizó el proyecto en tres fases principales; la primera fase constó del desarrollo de un material base estandarizado; la segunda, abarcó el desarrollo de un material más resistente que el realizado en la fase previa; La tercera fase se desarrolló con el objetivo de la introducción de los nanomateriales y el estudio del comportamiento del nanocompuesto.

En la fase uno se desarrolló una mezcla inicial, utilizando la composición 1A estandarizada en la norma *ASTM D3184 Standard test methods for Rubber – Evaluation of Natural Rubber*.

Cuando se logró obtener un material base homogéneo, de comportamiento mecánico isotrópico y se aseguró una alta repetibilidad en el proceso, se procedió con la fase dos y se modificó la composición mediante la utilización del diseño de experimentos, el cual se desarrolló en tres etapas; la primera, para desarrollar un compuesto base isotrópico y asegurar un proceso de alta repetibilidad; la segunda, para evaluar la injerencia de los compuestos principales de la mezcla; la tercera, para desarrollar un compuesto base inicial para la fase tres con el mejor comportamiento mecánico posible.

La fase tres consistió en producir nanocompuesto, utilizando la composición y parámetros de vulcanizado desarrollados en la fase dos, etapa tres, y añadiendo *nanofiller* en distintas proporciones hasta lograr obtener varios de los compuestos homogéneos y que sean susceptibles de comparación.

Una vez terminado el desarrollo de las fases, se prosiguió como una comparación entre las propiedades mecánicas de los distintos compuestos en función de la cantidad de *nanofiller* utilizado en la formulación.

Palabras clave: Investigación, nanopartículas, vulcanizado, caucho natural, materiales.

Abstract.

The project was initially organized into three stages, starting with an early approximation of nanoparticles and the specifics of the vulcanization process. Developing a standardized base material was the aim of the first phase. Improving the material's mechanical resistance beyond what was achieved in the first phase was the second phase's goal. The third phase involved adding nanofiller to the components and optimizing the behavior of the composite.

The first stage used the composition found in *ASTM D3184 Standard test methods for Rubber - Evaluation of Natural Rubber*, specifically in 1A composition.

Following the completion of the first stage material homogeneity, isotropic mechanical behavior, and high repeatability process, the second stage got underway. This involved developing a tree-substage design of experiments to modify the base composition; the first substage assured the isotropic behavior of the material and a high repeatability process; The second substage determined whether and in what quantity one of the principal components could be added; The third substage produced the best mechanical behavior composition.

The third stage consisted in the production of nanocomposite materials, utilizing the composition and vulcanization parameters developed in stage two and adding filler in distinct proportions until getting different materials that could be compared.

Once the three stages finished, it was made the comparison between the different mechanical properties in function of its base composition, having in care the quantity of filler in each composite.

Keywords: Investigation, nanoparticles, vulcanization, natural rubber, materials.

Capítulo I: Generalidades.

Introducción.

Los materiales compuestos han revolucionado numerosas industrias debido a sus propiedades únicas y versatilidad en aplicaciones diversas. Sin embargo, la creciente demanda de materiales con propiedades mejoradas exige a la industria y a la academia el desarrollo de nuevos materiales y la mejora continua de los materiales existentes (Shackelford, 2015).

Teniendo en cuenta la premisa previamente descrita, el presente proyecto se enfoca en el diseño y caracterización de materiales compuestos en base de caucho natural vulcanizado y la modificación y desarrollo de sus propiedades mecánicas mediante la adición de *nanofillers* a la composición.

Antecedentes.

El caucho se descubrió en América del sur a mediados del siglo XVIII, era comúnmente utilizado por los indígenas nativos para hacer pelotas, zapatos de goma o tiras para sostener sus instrumentos, con lo que, los españoles al llegar a América quedaron asombrados y empezó a llevar caucho a Europa en donde se lo estudió más a fondo y se le dio una variedad de utilidades (Mark et al., 2013).

En 1839 se descubrió el proceso de vulcanizado gracias a Charles Goodyear, quién añadió azufre y calor a la mezcla logrando una modificación importante de sus propiedades y a partir de ese momento la industria del caucho se dispara de gran forma sobre todo en América del Sur (Mark et al., 2013).

El desarrollo de nanomateriales nace a mediados del siglo XX cuando se observó nanopartículas de oro en soluciones coloidales (mezclas compuestas por una fase fluida y una dispersa de partículas muy pequeñas y finas) y se despertó un interés en el desarrollo de materiales a nano escala. Entre 1980 y 1990 se desarrolló investigaciones en nanotubos de carbono obteniendo resultados interesantes debido a las propiedades que ofrecían (Mark et al., 2013).

En la actualidad se sigue investigando nanomateriales independientemente y también el desarrollo de nano compuestos, los campos más estudiados en la actualidad se encuentran en la electrónica, medicina, energía, computación cuántica, construcción y desarrollo de nuevos materiales (Mark et al., 2013).

Definición del Problema.

El problema abordado por el presente proyecto radica en la necesidad de mejorar las propiedades y rendimiento de los materiales compuestos basados en caucho natural vulcanizado.

La investigación presentada en el desarrollo del presente documento implica el diseño y la caracterización de nuevos materiales compuestos que incorporan *nanofillers* de manera estratégica en la matriz de caucho natural vulcanizado, mediante el mezclado en una maquina rotacional *Banbury* y el vulcanizado en una prensa termodinámica, logrando una mejora considerable en sus propiedades como la resistencia a la tensión y la dureza superficial.

Objetivos.

Objetivo General.

Caracterización de las propiedades mecánicas de los nano compuestos vulcanizados, para la comparación entre sí, en función de la composición de cada uno.

Objetivos Específicos.

- Selección de los materiales de relleno para la matriz de caucho Natural.
- Diseño, desarrollo y producción de varios nanocompuestos en base de caucho natural con diferente proporción del material de relleno.
- Obtención de propiedades mecánicas de nanocompuestos de distinto material de relleno.
- Comparación entre composición y propiedades mecánicas de nano compuestos de distinto material de relleno

Alcance del Proyecto.

Realizar el diseño, desarrollo y caracterización de varios nanocompuestos vulcanizados, en base de una matriz de caucho natural y 3 *nanofillers*, nanofibras de kevlar, CNF (nanofibras de carbono) y n-TiO₂ (nanopartículas de dióxido de titanio), con diferente porcentaje de composición y la posterior comparación ingenieril de sus propiedades, con el objeto de definir y ponderar el efecto de cada *nanofiller* y la interrelación con la matriz de caucho natural, mediante el uso de normativas que estandaricen procesos de caracterización y permitan una comparación plausible y factual. Se utilizará el equipo de vulcanizado que dispone el laboratorio de ciencia de materiales que consta de una mezcladora banbury, una prensa termodinámica con el molde que se pretende realizar y el control automatizado de la máquina.

Justificación del proyecto.

Los materiales compuestos han adquirido un atractivo creciente al demostrar una capacidad destacada para superar las propiedades de los materiales tradicionales. Los nanomateriales, al ser un ámbito de investigación en constante evolución, demandan una exploración más minuciosa a fin de comprender con mayor profundidad su desarrollo y, en última instancia, descifrar el mecanismo subyacente en la modificación de propiedades de la matriz. El análisis de nanocompuestos vulcanizados ostenta una importancia considerable debido a las múltiples ventajas y mejoras que tales materiales conllevan en comparación con los cauchos vulcanizados convencionales. La incorporación de nanopartículas en la matriz del caucho durante el proceso de vulcanización da como resultados materiales con notables mejoras en diversas áreas, lo que a su vez abre un amplio espectro de aplicaciones y proporciona a la industria nuevos recursos materiales para la innovación en procesos y productos.

La distinción fundamental del estudio de investigación presente, en comparación con el *corpus* científico existente, radica en su enfoque en la evaluación comparativa de diversos nanocompuestos,

cada uno con diferentes materiales dopantes. Los nanocompuestos producidos en el presente proyecto se produjeron bajo parámetros similares. La relevancia de la comparación surge de la necesidad de llevar a cabo una caracterización exhaustiva de la relación entre el *nanofiller* y la matriz de caucho natural en términos de sus propiedades mecánicas y composición. La literatura científica ha demostrado que dicha caracterización conduce a una variabilidad significativa en las propiedades, influenciada por la cantidad de nanopartículas introducidas y el método de dispersión o mezcla empleado.

Área de influencia.

Las investigaciones acerca del caucho natural vulcanizado se han realizado desde que se descubrió el proceso de vulcanizado por Charles Goodyear. Debido al avance tecnológico en el campo de los nanomateriales, la realización de investigación acerca de caucho vulcanizado dopado con *nanofillers*, es decir, el desarrollo de un material compuesto avanzado cabe dentro de áreas como la ciencia de materiales, ingeniería de polímeros, ingeniería de materiales y nanomateriales.

Capítulo II: Marco teórico.

Materiales en ingeniería.

La ingeniería de materiales estudia la estructura y composición de los materiales para controlar las propiedades por medio de la síntesis y la producción. El objetivo es relacionar la estructura con las propiedades de los materiales para poder producir materiales con estructuras útiles (Askeland, 1994).

- Metales y aleaciones.

Como se puede observar en la Figura 1, a nivel mundial se diseña y construye estructuras que utilizan, como materiales principales, metales debido a su alta resistencia mecánica, versatilidad y la alta disponibilidad en el mercado global.

Figura 1.

Puente de estructura metálica.



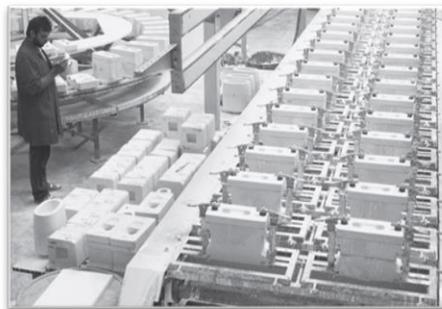
Nota. Tomado de (Shackelford, 2015).

- Cerámicas y vidrios cerámicos.

La Figura 2 muestra bloques de cerámica refractaria, utilizados en la industria siderúrgica para procesos que requieren materiales altamente refractarios para reducir la transferencia de calor de un medio a otro.

Figura 2.

Bloques de cerámica refractaria.



Nota. Tomado de (Shackelford, 2015).

- Polímeros

La Figura 3, muestra un paracaídas compuesto de material polimérico, específicamente, tela nylon. Los polímeros, al ser materiales compuestos, son ampliamente utilizados para todo tipo de aplicaciones debido a la gran versatilidad de propiedades que ofrecen.

Figura 3.

Paracaídas hecho de tela Nylon.



Nota. Tomado de (Shackelford, 2015).

- Semiconductores

Los materiales semiconductores, como el mostrado en la Figura 4 en base a silicio y germanio, son cruciales en la electrónica, sobre todo en el desarrollo y producción de transistores, diodos y circuitos integrados.

Figura 4.

Circuito con semiconductores.



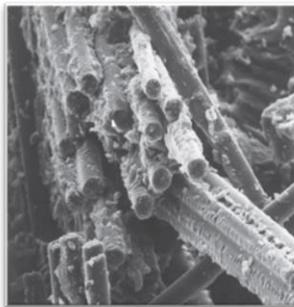
Nota. Tomado de(Shackelford, 2015).

- **Materiales compuestos**

Los materiales compuestos, como el mostrado en la Figura 5, son materiales que ofrecen combinaciones únicas de propiedades. Son utilizados ampliamente en diversas industrias, desde la automotriz, hasta la aeroespacial ya que brindan soluciones eficientes y versátiles en función de las necesidades de diseño y rendimiento.

Figura 5.

Compuesto de fibra de vidrio, vista microscópica.



Nota. Tomado de (Shackelford, 2015).

Polímeros.

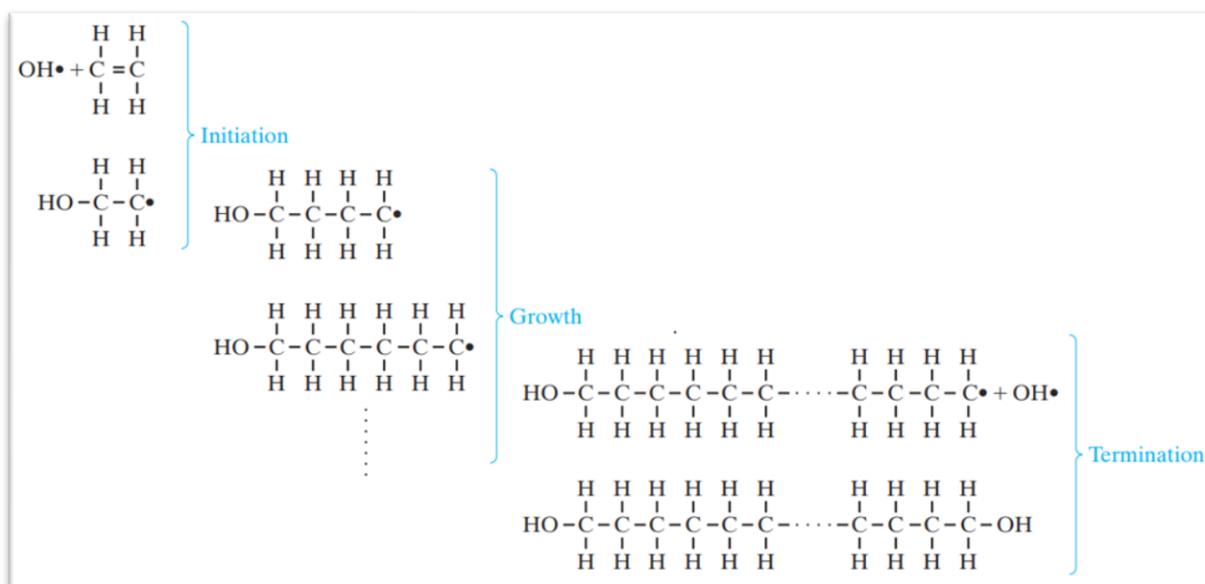
Los polímeros se forman mediante la unión de múltiples varias cadenas de moléculas conocidas como monómeros, mediante la polimerización; La polimerización es el proceso de unir varios

monómeros mediante el entrelazamiento de ellos mediante un aumento de energía en el sistema.

Existen dos tipos de polimerización, por adición y condensación, entre las que, la condensación es la más lenta. (Shackelford, 2015).

Figura 6.

Esquema de polimerización.



Nota. Tomado de (Shackelford, 2015).

Existen 3 tipos de polímeros, los termoplásticos, los termoestables y los elastómeros.

Los polímeros termoplásticos tienden a presentar plasticidad a altas temperaturas y a su vez se vuelven frágiles con bajas temperaturas, mostrando un comportamiento similar a los metales, diferenciándose en las altas temperaturas ya que los polímeros termoplásticos muestran un cambio de propiedades sustancial alrededor de los 100 °C mientras que los metales empiezan a presentar dicho cambio de propiedades a partir de 1000 °C; Los polímeros termoestables se forman por cadenas de polímeros con enlaces cruzados en forma de red tridimensional, gracias a ello, poseen una buena

resistencia, rigidez y dureza, pero tienen malas propiedades de ductilidad e impacto y una temperatura de transición vítrea elevada; Los polímeros elastómeros presentan gran cantidad de deformación elástica, superando incluso el 200%, varios ejemplos de elastómeros son las bandas elásticas, llantas de vehículos, mangueras, aislamiento de conductores eléctricos, O-Rings (Askeland & Wright, 2016).

Materiales compuestos.

Los materiales compuestos son materiales que se componen de la unión de distintos materiales en configuraciones específicas. Uno de los más conocidos es la fibra de vidrio reforzada, que consiste en la superposición de filamentos de fibra de vidrio agrupados con resina en distintas capas, teniendo en cuenta que cada capa lleva las fibras perpendiculares a la capa anterior. gracias a la configuración de la fibra de vidrio reforzada, esta presenta una rigidez estructural alta, un peso bajo y, debido a su composición, prácticamente no presenta corrosión, lo cual hace que resulte un material atractivo en la industria aeronáutica (Callister & Rethwisch, 2018). Otro ejemplo de material compuesto es la fibra de carbono que se ha desarrollado de manera incipiente desde finales de la década de los 80. La fibra de carbono ha tenido una gran acogida en el mundo automotriz debido a su bajo peso y alta resistencia, a pesar de que el coste de producción sigue siendo alto hoy las industrias están trabajando día a día para reducir el costo y poder masificar la tecnología.

A modo ilustrativo de ejemplo industrial, en 1988 Horacio Pagani fundó “Pagani Composite Research” en Italia y se dedicó al diseño, investigación y desarrollo de materiales compuestos, especializándose en la fibra de carbono para el cockpit de Ferrari en la fórmula 1 y demás piezas solicitadas. A raíz de la constante mejora del material, decidió modificarlo añadiendo hilos de titanio para aumentar la rigidez del casco, y continuando con la producción de sus propios automóviles con “*Pagani Automobili*”.

Nanocompuestos.

Los nanocompuestos se componen de nanopartículas embebidas en una matriz. Se pueden diseñar para tener propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas, biológicas y de transporte mejores a las convencionales y se pueden diseñar para su uso en aplicaciones específicas. La modificación de propiedades de un nanocompuesto depende del tamaño de la partícula y el aumento de la relación área superficial a volumen de esta. Gracias a ello, mientras del tamaño de la partícula disminuye la relación de átomos superficiales versus átomos internos aumenta por lo que los fenómenos superficiales empiezan a dominar y con partículas de extremadamente pequeñas empiezan a aparecer efectos cuánticos(Callister & Rethwisch, 2018).

Las matrices más utilizadas para nanocompuestos son las poliméricas como resinas de epoxi, policarbonato, poliamidas, caucho sintético y caucho natural (Askeland & Wright, 2016b).

Los problemas que se presentan en el diseño de nanocompuestos dependen de la concentración de las nanopartículas ya que no conllevan efectos lineales y a su vez las nanopartículas deben estar homogéneamente dispersas en la matriz (Shackelford, 2015).

Caucho vulcanizado.

El caucho natural es un polímero elastómero y se obtiene a raíz de la extracción del árbol "*Hevea Brasiliensis*" y se presenta de una forma lechosa llamada látex. El proceso de vulcanizado es atribuido a Charles Goodyear en 1841 y consiste en calentar el caucho y añadir azufre. Con el paso del tiempo el proceso se ha ido modificando, por lo que en actualidad se añade a azufre, aceleradores, *fillers*, preservantes, etc., con objeto de llegar a tener propiedades mecánicas puntuales (Mark et al., 2013).

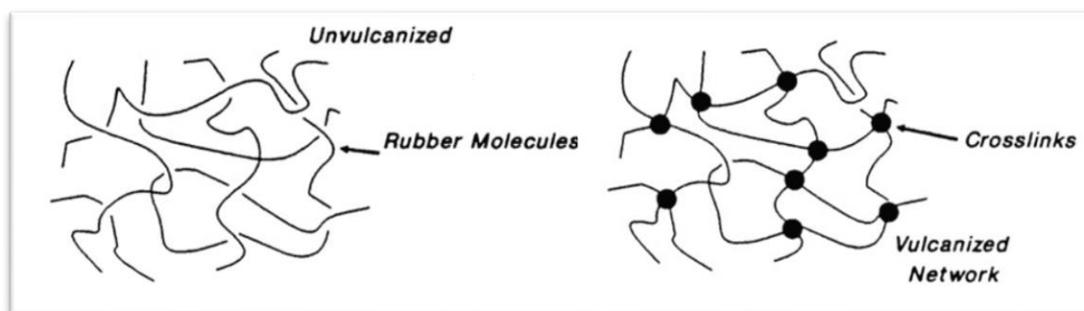
El proceso de vulcanizado, llamado así en honor al dios romano vulcano, se define como el proceso que aumenta la fuerza retráctil y reduce la cantidad de deformación permanente después de

retirar la fuerza deformante en un polímero elastómero mediante el aumento de enlaces cruzados entre las cadenas poliméricas gracias a la adición de azufre y temperatura en la mezcla (Mark et al., 2013).

Como se puede observar en la Figura 7, las cadenas poliméricas de la izquierda, gracias a la adición de temperatura y azufre a la mezcla, proceso de vulcanizado, se entrelazan molecularmente, como se ve a la derecha del gráfico, y gracias a ello, el material sufre un cambio importante de propiedades, abriendo las posibilidades de su utilización a nivel industrial.

Figura 7.

Creación de enlaces cruzados entre cadenas poliméricas.



Nota. Tomado de (Mark et al., 2013).

Nanofillers comúnmente usados.

M. Morton *et al.*, separan los tipos de *fillers* en 2 categorías, *fillers* tipo *Carbon Black* y los tipos *Non Carbon Black*, mientras que, J. Mark *et al.*, define cuatro tipos de *fillers*, *Carbon Black*, *Silica and Silicates*, *Silane* y otros. A pesar de que ambos autores tratan a los *fillers* de forma macroscópica, ninguno trata específicamente el tema de *nanofillers*, por lo que a continuación, se muestra una pequeña recopilación de ciertos tipos de *nanofillers* que están siendo utilizados por la comunidad científica para evaluar el comportamiento de caucho vulcanizado dopado con dichos *nanofillers* (Maurice Morton, 1999).

Nanotubos de carbono (CNT).

Los nanotubos de carbono son arreglos atómicos con una estructura de panal de abeja, fueron observados por primera vez 1991 y consistían en varias decenas de capas de grafito separadas cerca de 0.34 nm y con diámetros de alrededor de 1 nm, por lo que se denominó nanotubos de carbono multicapa (*Multi-Wall Carbon Nanotubes – MWCNT's*). En 1993 se logró sintetizar nanotubos de carbono de pared simple (*Single-Wall Carbon Nanotubes – SWCNT's*) hoy y en la actualidad se produce en bajo 3 técnicas específicas, descarga de arco, abrasión láser, y crecimiento catalítico (Popov, 2004).

En el estudio realizado por V. N. Popov, para los MWCNT's se logró determinar un módulo de Young de $1.25 + 0.45 - 0.35$ TPa, para ello se lo analizó como una viga cilíndrica homogénea en cantilever y se lo desplazó para obtener el esfuerzo (Popov, 2004).

Óxido de grafeno (GO).

El óxido de grafeno es una forma bidimensional del carbono que consiste en una capa de átomos con estructura hexagonal; se produce mediante la oxidación controlada del grafeno, lo que añade grupos funcionales oxigenados a la estructura, generando así facilidad de dispersión en agua, aplicaciones en electrónica, refuerzo de materiales avanzados o aplicaciones biomédicas (Agrawal, 2016).

Ji Won Suk *et al.*, mediante el método de fuerza atómica por microscopía y correlacionando los datos con el método del elemento finito, determinaron un módulo de Young de $207.6 + 23.4$ GPa utilizando una membrana ultradelgada de 0.7 nm (Suk *et al.*, 2010).

Nano dióxido de titanio (TiO₂).

El dióxido de titanio se obtiene de minerales de titanio naturales como el rutilo y la anatasa, se los obtiene mediante una secuencia de trituración, molienda, separación magnética y tratamiento químico. El nano dióxido de titanio se obtiene generalmente mediante síntesis controlada a nivel nano

métrico; es un material inorgánico y suele ser usado para la fabricación de pinturas, revestimientos, protectores v, aditivo alimentario catalizador y ciertos de aplicaciones en electrónica (Agrawal, 2016).

Hengzhong Zhang *et al.*, realizaron una comparación entre los módulos de Young obtenidos mediante el método de rayos x de alta presión sincrónicos para dióxido de titanio obtenidos de distintos minerales, y sinterizados con distintos métodos. El más bajo módulo de Young fue para el nano dióxido de titanio obtenido de anatasa hoy y sinterizado mediante método hidrotermal, obteniendo un valor de 176 GPa. El más alto módulo de Young fue para el nano dióxido de titanio proveniente de anatasa y sinterizado mediante un método de alta temperatura coloidal, obteniendo un valor de 319 GPa (Zhang & Banfield, 2014).

Nanofibras de Kevlar

Las nanofibras de Kevlar, son fibras poliméricas aromáticas (Aramidas) que se desarrollaron por DuPont en la década de 1960. Son hebras ultrafinas caracterizadas por tener diámetros menores a 1000 nanómetros. En la actualidad se produce sintéticamente mediante un proceso conocido como *electrospinning* que consiste en la creación de una solución polimérica y la consecuente descarga de alto voltaje a la misma para formar un chorro delgado con el material afectado (Agrawal, 2016).

Jung *et al.*, desarrollaron un compuesto de caucho reforzado con nanopartículas de aramida para aumentar la resistencia a la abrasión del labrado de una llanta vehicular, llegando a aumentar hasta un 65% la resistencia a la abrasión del material (Jung & Sodano, 2020).

Capítulo III: Diseño, desarrollo y caracterización.

Definición de la metodología, fases y normas técnicas para la caracterización de propiedades mecánicas.

Metodología de desarrollo.

La metodología de desarrollo es una metodología teórico – experimental debido a que toma un fondo de carácter científico y lo relaciona con la producción del material y su experimentación relacionada.

Debido a que el trabajo tiene como mira la caracterización de propiedades mecánicas del nanocompuesto, se hará referencia a la normativa presentada por ASTM e ISO para dicho apartado.

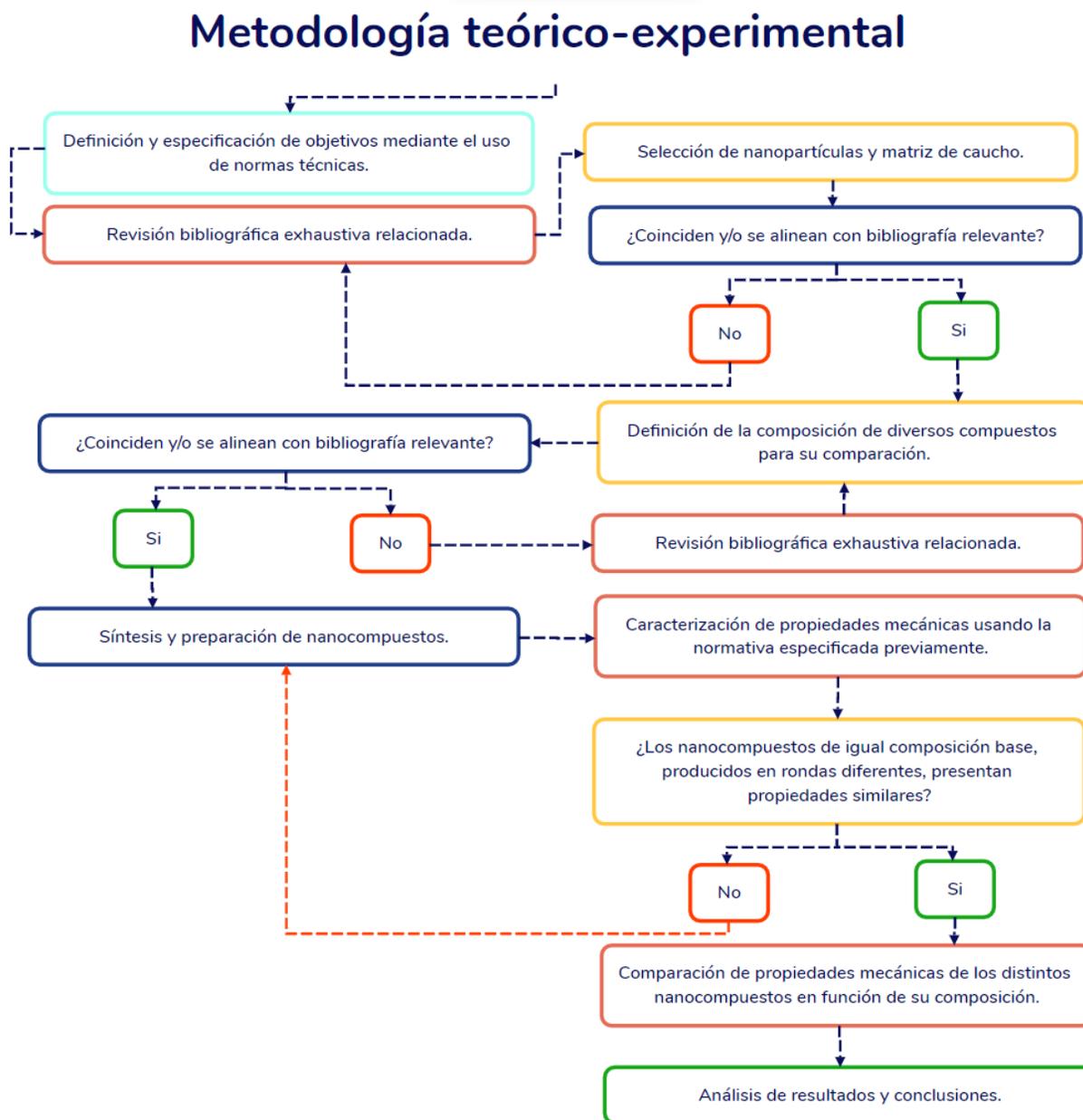
Es importante recalcar que la composición no es arbitraria e injustificada, sino más bien, basada en literatura científica previamente estudiada y desarrollada. Cada fase tiene un objetivo particular, por lo que en cada fase se realizará la síntesis y preparación de compuestos con diferentes objetivos. Las fases serán secuenciales y dependientes de fase anterior.

Una vez concluida cada una de las fases se procede a la comparación de propiedades mecánicas de los distintos compuestos en función de su composición con los datos obtenidos de la fase 3, se realiza un ensayo de composición, mediante el método de espectroscopia infrarroja mediante transformada de Fourier “FTIR” de los compuestos de mayor interés, y por último se realiza el análisis de datos y conclusiones.

La Figura 8 muestra el diagrama de flujo a utilizar para implementar la metodología definida.

Figura 8.

Diagrama de flujo de la metodología.



Definición de fases.

La parte experimental del presente trabajo se ha subdividido en 3 fases que tienen objetivos distintos con el fin de llevar a cabo un trabajo congruente y presto a análisis.

- Fase 1.

Desarrollo de un compuesto base inicial que permita generar una alta repetibilidad del proceso con una composición homogénea.

- Fase 2.

Desarrollo de un compuesto base final, en tres etapas, sin tener en cuenta el *nanofiller*.

- Fase 3.

Desarrollo de un compuesto final, añadiendo los *nanofillers* a la composición y variando la proporción de este entre los distintos compuestos.

Norma técnica / Parámetros del test de tensión.

La norma *ASTM D412 – 16* en su sección 6 establece parámetros puntuales del equipo de pruebas y en su sección 11 las características de los especímenes de prueba que se resumen a continuación.

Parámetros de prueba:

- La máquina de pruebas debe tener un dinamómetro y un sistema de adquisición de datos calibrado.
- El aire dentro de la zona de pruebas debe circular a un máximo de 2 m/s.
- Debido a la anisotropía probable, se debe realizar la prueba en una dirección paralela a la dirección del grano cuando la dirección es conocida. Cuando la dirección no es conocida se debe realizar pruebas de forma paralela y perpendicular.

(ASTM D412-98 (02) Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, 2002)

Características del espécimen de pruebas:

- Se usará un espécimen recto según la sección 11.2 de la norma.
- Debe de tener una longitud suficiente como para entrar en las mordazas de la máquina de pruebas.

(ASTM D412-98 (02) Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, 2002)

Norma técnica / Parámetros del test de dureza.

Con objetivo de tener una escala de dureza de fácil comparación entre los materiales, se escogió realizar dureza Shore D en las muestras. Los parámetros y características del espécimen de pruebas se detallan a continuación.

Parámetros de prueba:

- Se debe usar un medidor de dureza Shore D previamente calibrado en un laboratorio de metrología.

(ASTM D1415-88 (99) Standard Test Method for Rubber Property-International Hardness, 1988)

Características del espécimen de pruebas:

- El espécimen debe de tener de 8 a 10 mm en espesor.
- La dimensión lateral del espécimen no debe de ser menor a 20 mm
- Si el espécimen tiene un espesor de 8 mm, la distancia mínima al borde de indentación debe de ser de 7 mm
- Si el espécimen de un espesor de 10 mm, la distancia mínima al borde de indentación debe de ser de 10 mm.

(ASTM D1415-88 (99) Standard Test Method for Rubber Property-International Hardness, 1988)

Selección de nanofillers y matriz de caucho.

Los *nanofillers* seleccionados para el desarrollo del presente proyecto fueron:

- Nanofibras de Kevlar.
- Nanofibras de Carbono (CNF).
- Nano partículas de Dióxido de Titanio (n-TiO₂).

Los *nanofillers* se seleccionaron debido a que, en la bibliografía previa de estudio, referente al dopado de caucho vulcanizado con *nanofillers*, se halló varios artículos científicos que usan materiales similares como el grafeno, fibras de aramida o el dióxido de titanio granulado.

La matriz del polímero elastómero seleccionado para el desarrollo de los compuestos es de caucho natural grado 10 bajo el estándar ASTM D2227, debido a la facilidad de obtención en el mercado nacional.

Composición base de las fases uno, dos y tres.

Debido a la diferencia de visión entre la fase uno y las fases dos y tres, la composición de la fase uno es una composición básica y presenta un cambio sustancial frente a la desarrollada en la fase dos y tres, cuya única diferencia es que la fase tres lleva *nanofiller* y la dos no.

Se usó la norma ASTM D3184, que establece una formulación básica que sirve como estándar de comparación en la producción de caucho vulcanizado, y el libro "*The Rubber Formulary*" escrito por *Norman Hewitt* y *Peter A. Ciullo* para la definición de los compuestos de la fase uno y dos descritos a continuación.

Nota: Toda la formulación presentada a continuación especifica la cantidad de material en partes por cada ciento de caucho, "*Parts per hundred rubber*", abreviada de aquí en adelante como PHR.

Fase uno.

La formulación utilizada para el compuesto desarrollado en la fase 1 utiliza la composición 1A presentada en la normativa *ASTM D3184*, en la sección 4, presentada a continuación en la tabla 1:

Tabla 1.

Formulación para el compuesto desarrollado en la fase uno.

(ASTM D 3184 Standard Test Methods for Rubber-Evaluation of NR (Natural Rubber), 1989)

Material	PHR
Caucho natural	100.00
Oxido de zinc	5.00
Azufre	2.25
Acido esteárico	2.00
Carbon black	35.00
TMTD	0.35
MBT	0.35
<i>Total:</i>	<i>144.95</i>

Fase dos.

La composición inicial de la fase dos comienza con una composición base para el material “*Bridge Bearing Pad*”, del libro “*The Rubber Formulary*” escrito por Norman Hewitt y Peter A. Ciullo, reemplazando ciertos materiales con materiales disponibles en el mercado nacional, mostrada en la tabla 2 (Ciullo & Hewitt, 1999).

Tabla 2.

Formulación inicial para los compuestos desarrollados en la fase dos.

(Ciullo & Hewitt, 1999)

<i>Material</i>	<i>PHR</i>
Caucho natural	100.00
Óxido de zinc	3.00
Acido esteárico	2.00
Antioxidante amina	3.00
Cera parafínica	2.00
Carbon black	50.00
Aceite aromático	10.00
Azufre	0.50
TMTD	0.95
MBT	0.95
<i>Total:</i>	<i>172.40</i>

Fase tres.

La composición base de la fase tres depende del desarrollo de la fase dos, etapa tres.

(El apéndice 2 presenta todas las formulaciones de los compuestos desarrollados en el presente documento.)

Definición de proceso.

El proceso de producción de caucho natural vulcanizado se puede subdividir en dos procesos principales, el mezclado, y el vulcanizado *per se*. Para el mezclado y el vulcanizado, se tomará en cuenta una base parámetros de mezcla tomados del libro "*Rubber technology*" de *Maurice Morton*.

En el siguiente apartado se define el proceso de producción para cada una de las fases, teniendo en cuenta la distinta composición de cada una de ellas, en un diagrama de procesos para cada fase y posteriormente, se muestra el proceso de vulcanizado a seguir.

Proceso de mezclado.

La Figura 9 presenta el ciclo de mezcla para la fase uno. Consiste en la secuencia de 8 pasos a desarrollar en la mezcladora Banbury, comenzando por el ajuste de la distancia entre rodillos y el encendido de la máquina y terminando con la adición del azufre a la mezcla y el paso al proceso de vulcanizado.

Figura 9.

Diagrama de proceso para mezcla del compuesto de la fase uno.



Nota. Basado en (Ciullo & Hewitt, 1999).

La Figura 10 muestra el ciclo de mezcla de la fase dos, que difiere con el ciclo de mezcla de la fase uno en la adición de cera parafínica, aceite aromático y antioxidante.

Figura 10.

Diagrama de proceso para mezcla del compuesto de la fase dos.



Nota. Basado en (Ciullo & Hewitt, 1999).

La Figura 11 muestra el ciclo de mezcla de la fase tres, que difiere con el ciclo de mezcla de la fase dos solamente en la adición del *nanofiller*.

Figura 11.

Diagrama de proceso para mezcla del compuesto de la fase tres.



Nota. Basado en (Ciullo & Hewitt, 1999).

Nota: El apéndice 2 presenta todos los tiempos de producción de los compuestos desarrollados en el presente documento.

Proceso de vulcanizado.

Debido a que el proceso de mezcla se basó en el libro “*Rubber technology*” de Maurice Morton para “*Bridge Bearing Pads*”, se decidió utilizar los mismos parámetros de vulcanizado.

- Tiempo (minutos): 17 ± 0.5
- Temperatura (°C): 153 ± 5
- Presión (psi): 1950 ± 50

(Maurice Morton, 1999)

Desarrollo de las fases uno, dos y tres.

El esfuerzo a rotura del material se calculó mediante la ecuación 1, la cual, relaciona la fuerza soportada con el área resistiva.

Ecuación 1.

Esfuerzo a rotura.

$$\sigma_{rotura} = A_{resistiva} * F_{soportada}$$

(*Engineering Mechanics – Dynamics 13th Edition RC Hibbeler.Pdf*, n.d.)

La deformación unitaria de los materiales se calculó mediante la ecuación 2 que considera la longitud inicial y final de la probeta evaluada.

Ecuación 2.

Deformación unitaria.

$$e = \frac{L_{final} - L_{inicial}}{L_{inicial}}$$

(*Engineering Mechanics – Dynamics 13th Edition RC Hibbeler.Pdf*, n.d.)

Nota: Las formulaciones de cada uno de los compuestos desarrollados se encuentran en el apéndice 2.

Fase uno.

El objetivo de la fase uno fue generar una alta repetibilidad del proceso y un comportamiento homogéneo del compuesto, para lo que se realizó 5 muestras iguales y un ensayo de tracción en cada muestra. Los resultados se pueden observar en la Figura 12 y la tabla 3.

Figura 12.

Ensayos a tracción de las muestras de la fase 1.

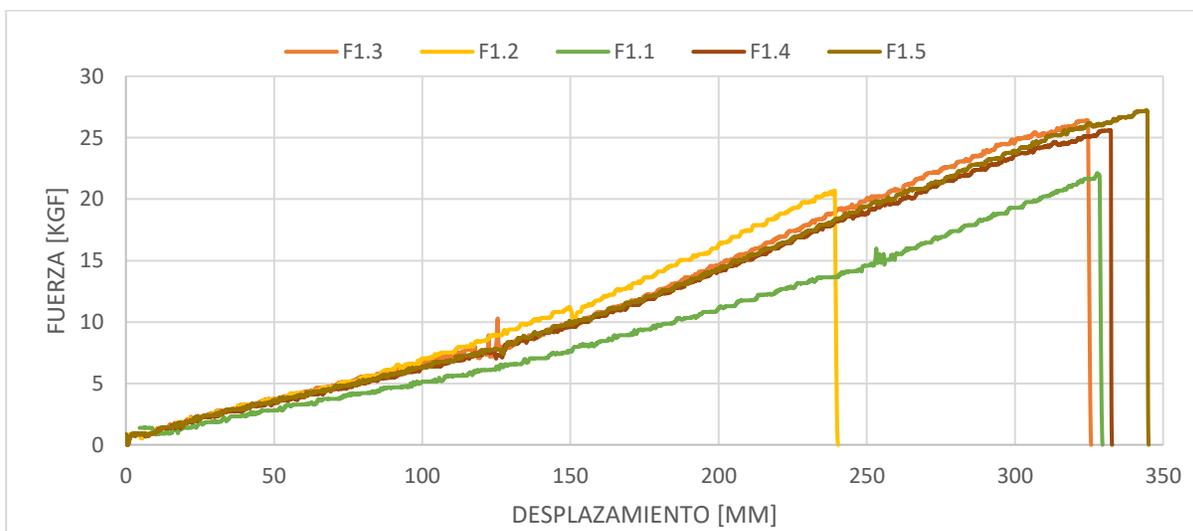


Tabla 3.

Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la fase uno.

Muestra	Esfuerzo a rotura [MPa]	Def. Unitaria [-]	Dureza [shore D]
F1.1	5,78	3,14	12
F1.2	6,12	2,90	12
F1.3	7,82	3,62	14

F1.4	7,87	3,65	13
F1.5	7,79	3,69	14

Nota: Los valores en naranja se muestran en distinto color para observar su semejanza.

Como se puede observar en la Figura 12, los compuestos F1.1 y F1.2 muestran comportamientos distintos a los demás y se debe a que la mezcla no fue consistente, mientras que, los compuestos F1.3, F1.4, F1.5 muestran un comportamiento muy parecido.

La tabla 3 muestra que los compuestos F1.3, F1.4 y F1.5 muestran un valor muy similar tanto en esfuerzo a rotura como en deformación unitaria por lo que se aseguró la homogeneidad del compuesto y la repetibilidad del proceso de producción.

Fase dos.

La fase dos tuvo como objetivo definir la composición base con la que se trabajó la fase tres, para lo que se la subdividió en tres etapas particulares.

La primera etapa de la fase dos tuvo como foco, al igual que la fase uno, establecer una alta repetibilidad y un comportamiento homogéneo del compuesto, pero con la formulación de la fase dos.

La Figura 13 muestra el comportamiento del ensayo a tracción y la tabla 4 los resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de los 3 compuestos desarrollados.

Figura 13.

Ensayo a tracción de las muestras de la etapa uno, fase dos.

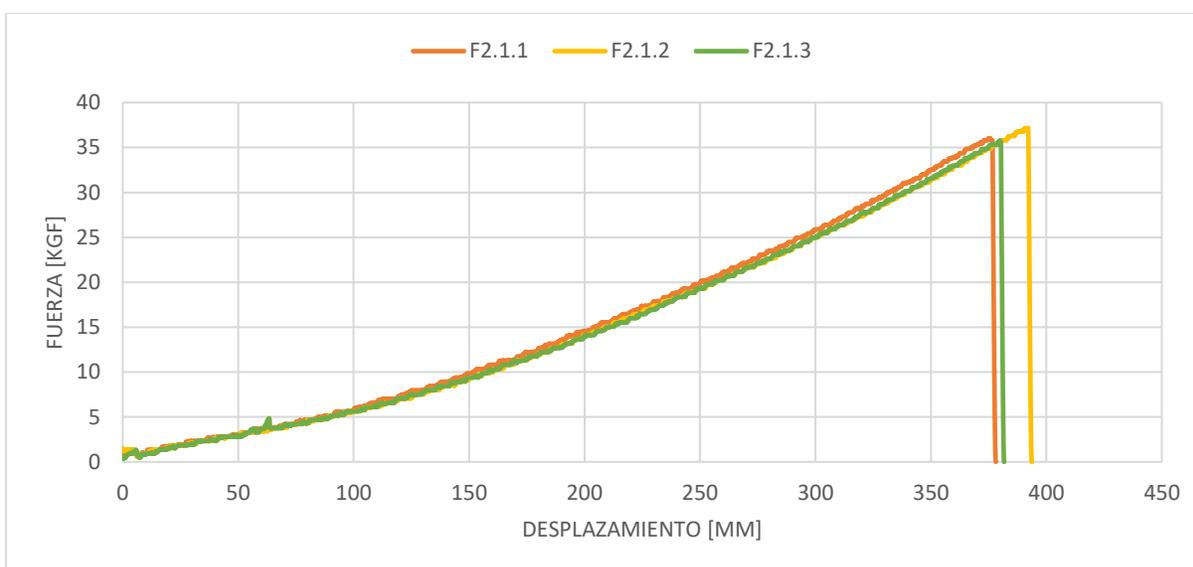


Tabla 4.

Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la etapa uno, fase dos.

Muestra	Esfuerzo a rotura [MPa]	Def. Unitaria [-]	Dureza [shore D]
F2.1	9,44	3,35	14
F2.2	10,14	3,40	16
F2.3	9,55	3,35	16

Nota: Los valores en naranja se muestran en distinto color para observar su semejanza.

El comportamiento mecánico de las muestras realizadas en la etapa uno, fase dos, es similar entre las muestras. La tabla 4 muestra que los valores de esfuerzo a la rotura y deformación unitaria de los compuestos es similar y con ello se verificó nuevamente la repetibilidad del proceso de producción.

La etapa dos consistió en cuantificar la injerencia de los componentes de la formulación para definir si se puede mejorar las características mecánicas del compuesto. Para hacerlo, se realizó un diseño de experimentos "A" (DOE – A), utilizando la metodología Taguchi.

El DOE – A consistió en realizar una modificación a las cantidades de material que se utilizó en la formulación inicial para observar su injerencia en el comportamiento mecánico del compuesto. Se modificó la cantidad de:

- A. Oxido de zinc – 5 y 1 phr.
- B. Ácido esteárico – 5 y 0,5 phr.
- C. Antioxidante amina – 5 y 1 phr.
- D. Azufre 2 y 0,15 phr.
- E. TMTD y MBT 2,5 y 0,25 phr.

Los materiales se variaron según la matriz de diseño de experimentos mostrada en la tabla 5, mostrada a continuación.

Tabla 5.

Matriz de diseño de experimentos del DOE – A.

Factores					
/	A	B	C	D	E
Experim.					
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2
3	1	2	2	1	1
4	1	2	2	2	2
5	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1
7	2	2	1	1	2

8 2 2 1 2 1

Nota: El resumen del diseño de experimentos "A" se encuentra en el apéndice 6

La Figura 14 muestra el resultado del ensayo a tracción de los compuestos realizados con el DOE – A y la tabla 6 se muestra el esfuerzo a rotura y deformación unitaria determinados con los ensayos.

Figura 14.

Ensayo a tracción de las muestras de la etapa dos, fase dos.

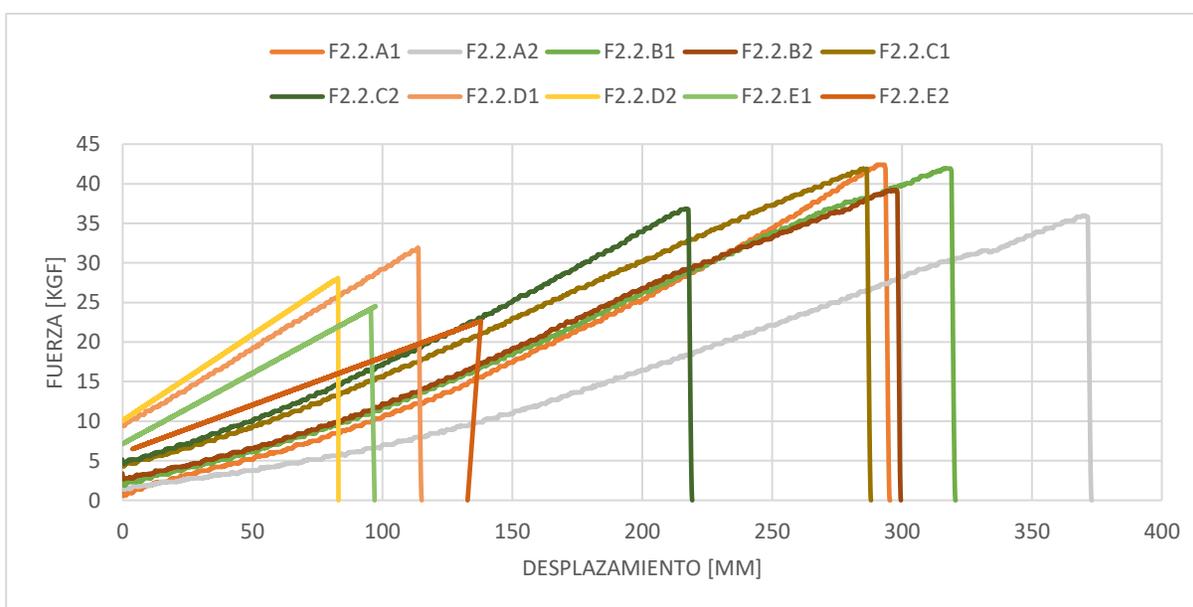


Tabla 6.

Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la etapa dos, fase dos.

Muestra	Esfuerzo a rotura [MPa]	Def. Unitaria [-]	Dureza [shore D]
F2.2.A1	9,68	3,80	-
F2.2.A2	9,10	3,42	-
F2.2.B1	11,19	3,38	19
F2.2.B2	9,65	3,42	-

F2.2.C1	9,88	3,42	18
F2.2.C2	8,36	3,14	-
F2.2.D1	6,53	5,21	-
F2.2.D2	7,06	4,28	-
F2.2.E1	6,54	5,21	-
F2.2.E2	5,75	5,28	-

Nota: Los valores en naranja se muestran en distinto color para resaltar que son los compuestos en los que mejora el esfuerzo a rotura frente a la etapa uno de la fase dos.

Los compuestos que mejores resultados muestran (sobre el promedio de la etapa uno, fase dos) son el F2.2.B1 y el F2.2.C1, debido a que presentan una mejora sustancial del esfuerzo a rotura, mientras que en el resto de los compuestos disminuye.

La tercera etapa consistió en desarrollar un diseño de experimentos "B" (DOE – B), utilizando la metodología Taguchi, el cual se basó en variar los componentes que mostraron mejora en la etapa dos, y definir la composición que mejor comportamiento mecánico muestre.

El DOE – B consistió en realizar una modificación a las cantidades de material que se utilizó en la formulación inicial para lograr obtener el compuesto con mejor comportamiento mecánico. Se modificó la cantidad de:

- A. Ácido esteárico – 2, 5 y 7 phr.
- B. Antioxidante amina – 3, 6 y 8 phr.

Los materiales se variaron según la matriz de diseño de experimentos mostrada en la tabla 7, mostrada a continuación.

Tabla 7.

Matriz de diseño de experimentos del DOE - B.

Factores /	A	B
Experimentos.		
1	1	1
2	1	2
3	1	3
4	2	1
5	2	2
6	2	3
7	3	1
8	3	2
9	3	3

Nota: El resumen del diseño de experimentos "B" se encuentra en el apéndice 7

La Figura 15 muestra el resultado del ensayo a tracción de los compuestos realizados con el DOE - B y la tabla 8 se muestra el esfuerzo a rotura y deformación unitaria determinados con los ensayos.

Figura 15.

Ensayo a tracción de las muestras de la etapa tres, fase dos.

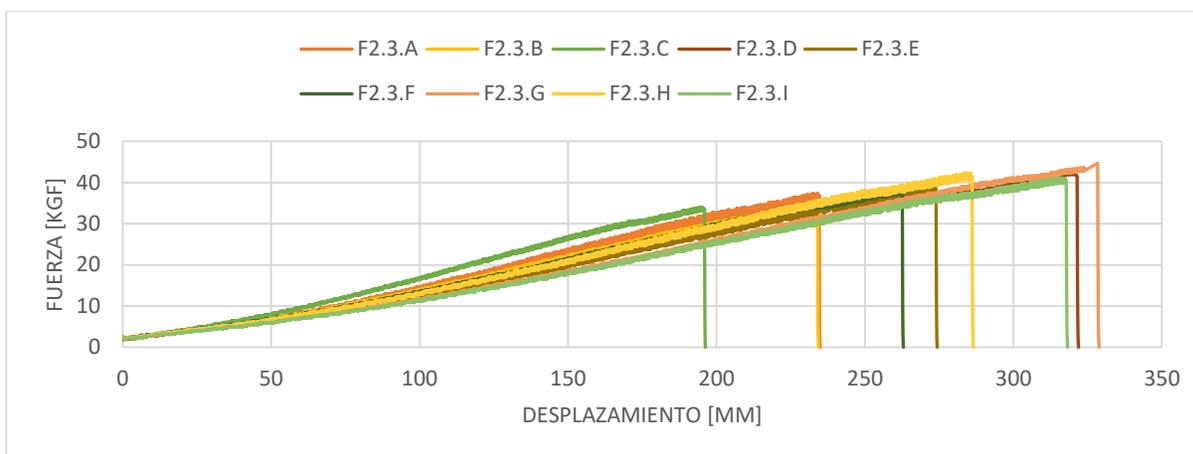


Tabla 8.

Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la etapa tres, fase dos.

Muestra	Esfuerzo a rotura [MPa]	Def. Unitaria [-]	Dureza [shore D]
F2.3.A	9,27	2,68	-
F2.3.B	9,17	3,18	-
F2.3.C	8,51	3,31	-
F2.3.D	11,16	3,35	-
F2.3.E	10,03	3,50	-
F2.3.F	9,99	3,31	-
F2.3.G	11,35	3,43	20
F2.3.H	11,21	3,50	-
F2.3.I	10,61	3,50	-

Nota: El valor en naranja se muestra para resaltar que es el compuesto en el que mejora el esfuerzo a rotura frente a la etapa dos de la fase dos.

El comportamiento de los diferentes compuestos muestra ser similar al obtenido en el compuesto *F2.2.B1*, pero el que mejores resultados ofrece es el compuesto *F2.3.G*, alcanzando un

esfuerzo a rotura de 11.35 MPa, superando al *F2.2.B1* con 160 KPa y 0.05 adicional de deformación unitaria, por lo que la composición base de la fase tres será la del compuesto *F2.3.G*

Fase tres.

El objetivo de la fase tres es la integración de los "Nanofillers" en la composición final definida en la etapa tres de la fase dos (Formulación base del compuesto *F2.3.G*) en diferentes proporciones para determinar la injerencia de la cantidad de nanofiller utilizada.

La Figura 16 muestra el resultado del ensayo a tracción de los distintos compuestos realizados incluyendo *nanofillers* en la formulación y la tabla 9 el esfuerzo a rotura y deformación unitaria de los ensayos realizados.

Figura 16.

Ensayo a tracción de las muestras de la fase tres.

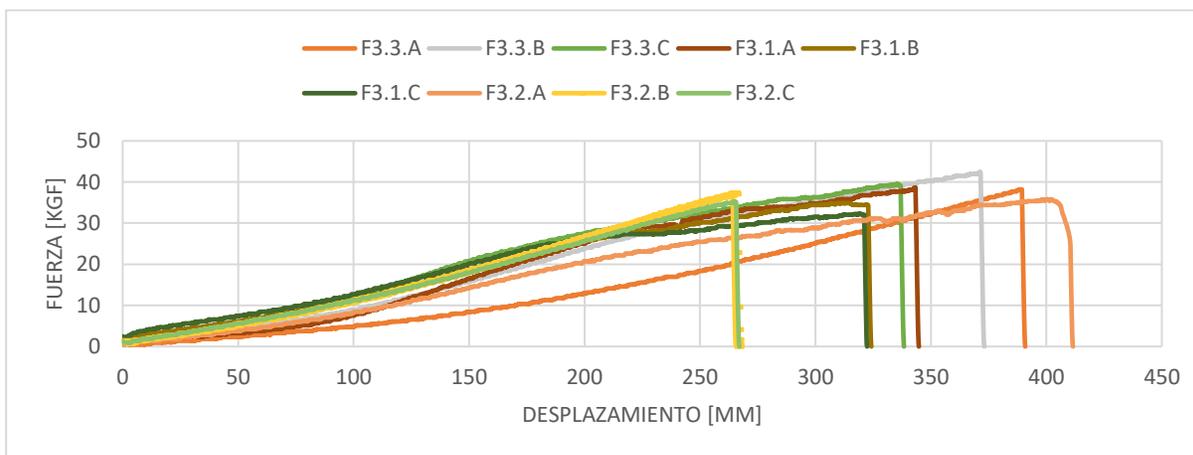


Tabla 9.

Resultados de esfuerzo a rotura y deformación unitaria de las muestras de la fase tres.

Muestra	Esfuerzo a rotura [MPa]	Def. Unitaria [-]	Dureza [shore D]
F3.1.A	9,60	3,58	19

F3.1.B	8,38	3,58	19
F3.1.C	8,37	3,25	20
F3.2.A	10,19	3,83	17
F3.2.B	10,19	3,58	19
F3.2.C	9,01	3,75	20
F3.3.A	12,18	5,40	16
F3.3.B	11,59	5,72	19
F3.3.C	11,56	3,74	18

Nota: Los valores en naranja se muestran para resaltar que son los compuestos que mejor esfuerzo a rotura ofrecen dentro de los compuestos con el mismo nanofiller.

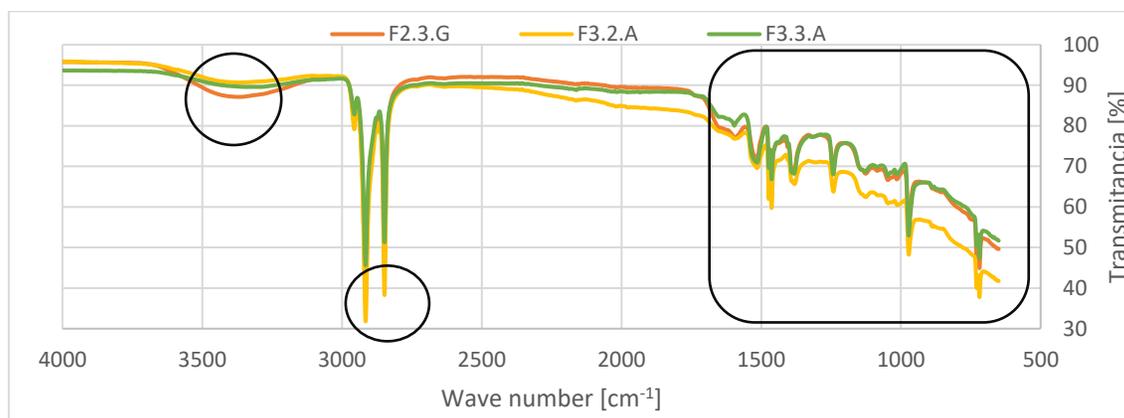
Los nanocompuestos pertenecientes a los grupos *F3.1*, *F.3.2* y *F3.3* son los formulados con nanofibras de kevlar, nanofibras de carbón y nanopartículas de dióxido de titanio respectivamente y como se puede observar en la tabla 9, el único nanocomponente que mejora es el que tiene en su formulación nanopartículas de dióxido de titanio y presenta una mejora de 830 Kpa y un aumento sustancial de la deformación unitaria de cerca de un 45% respecto al compuesto *F2.3.G*.

Caracterización del material por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier “FTIR”.

Se realizó un ensayo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier “FTIR” en las muestras *F2.3.G*, *F3.2.A* y *F3.3.A*, correspondientes a, el material base para la fase tres, y el material con mejores características mecánicas con nanofibras de carbono y nanopartículas de titanio, respectivamente. El resultado, en la Figura 17, muestra la variación de la transmitancia en los picos de alrededor de 3300, 2900 y 2850 cm^{-1} , adicionalmente, muestra una variación mucho mayor por debajo de 1700 cm^{-1} .

Figura 17.

Resultados del ensayo FTIR para el compuesto base de la fase tres (F2.3.G), el compuesto final con nanopartículas de carbono (F3.2.A) y el compuesto final con nanopartículas de dióxido de titanio (F3.3.A).

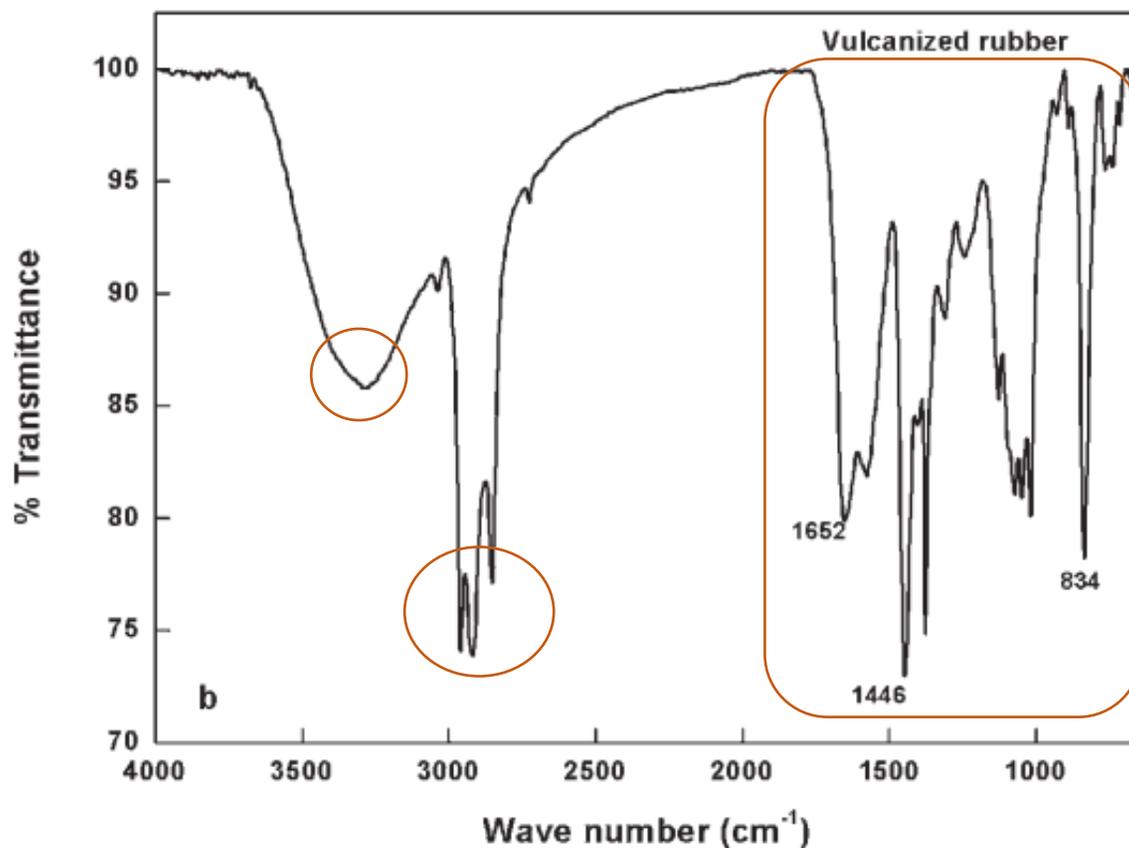


Para poder realizar un análisis de los resultados del ensayo “FTIR”, se realizó un análisis de distintos artículos científicos que brindan información del ensayo en muestras con diferente composición.

Johns J. *et al* desarrollaron un método para el vulcanizado de caucho natural a partir de látex con bajo contenido de amoníaco mediante el uso de glutaraldehído. En la investigación, Johns J. *et al* muestran que el compuesto que realizaron presenta variación en la transmitancia en los picos de alrededor de 3300, 2900, 2800 cm^{-1} y los picos por debajo de 1700 cm^{-1} , como se muestra en la Figura 18.

Figura 18.

Ensayo “ FTIR ” de Johns J. *et al*.

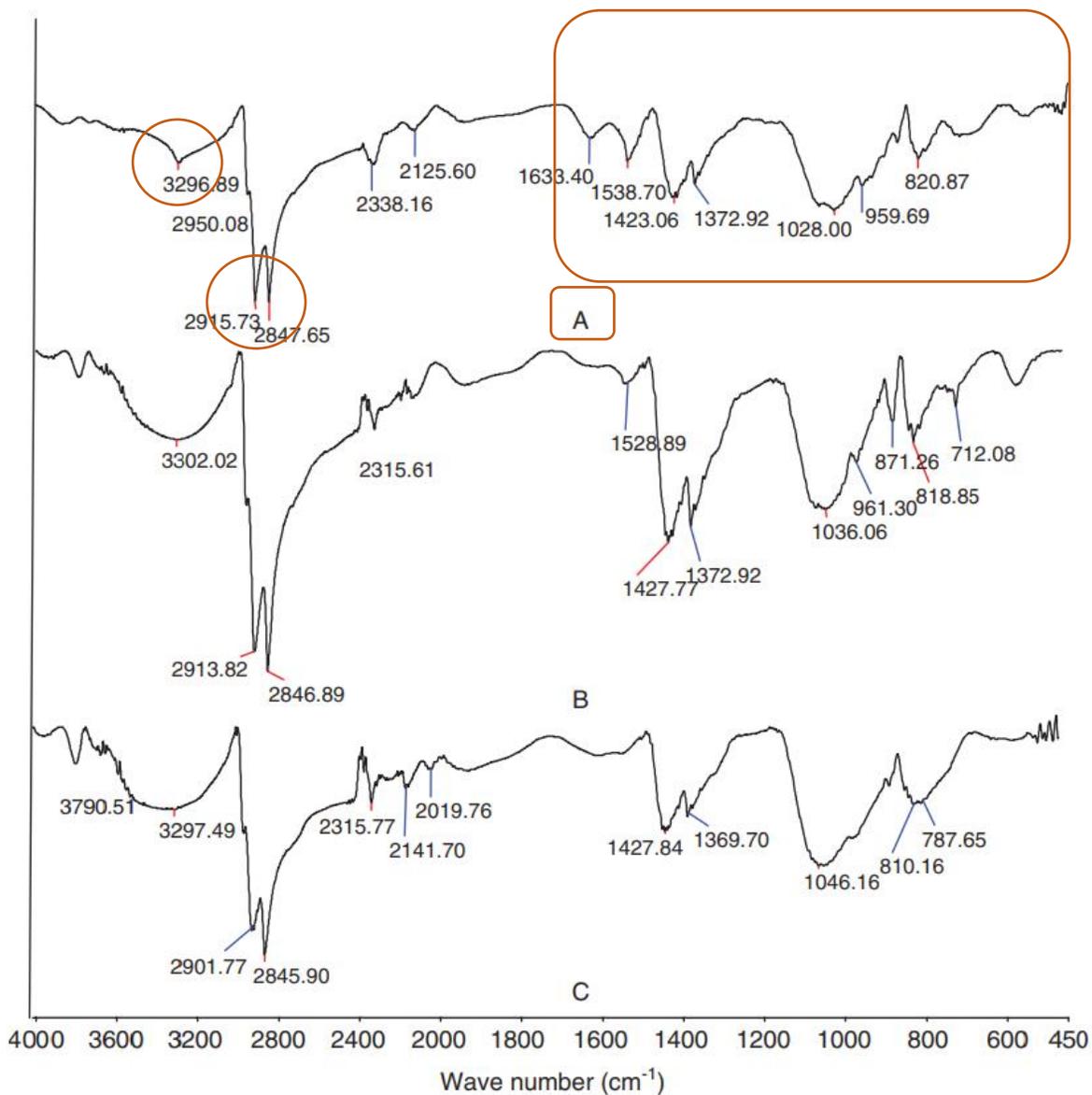


(Johns et al., 2012)

Karabork F. *et al* realizaron un estudio sobre la caracterización sobre caucho estireno butadieno y caucho de un neumático automotriz “des vulcanizado” mediante microondas. La Figura 19 muestra el ensayo “FTIR” para 3 materiales; El material A es una muestra del material del neumático original, mientras que la B y C son muestras de material “des vulcanizado” por microondas. Como se puede observar en la Figura 19, se observan claros picos de caída de transmitancia alrededor de los 3300, 2950 y 2850 cm⁻¹ además de todos los picos que se forman por debajo de los 1700 cm⁻¹.

Figura 19.

Ensayo " FTIR " de Karabork F. et al.



(Karabork et al., 2014)

Como se pudo observar en las ilustraciones 18 y 19, los picos de transmitancia se encuentran muy cerca en el eje número de onda, lo que indica que se encuentran grupos funcionales muy similares y la variación entre las ilustraciones se debe a la composición propia de cada autor, ya que genera un

material particular que arroja un ensayo "FTIR" único, y al ser materiales similares, su huella química se vuelve similar mas no igual.

Capitulo IV: Análisis de resultados

Utilizando los datos recopilados durante el capítulo III, el foco del capítulo IV es el análisis de los resultados obtenidos, la descripción del comportamiento mecánico y la comparación de los compuestos desarrollados.

Análisis de resultados.

Esfuerzo a rotura.

La Figura 12 muestra que, una vez que el procesado y vulcanizado del material de la fase uno, es homogéneo y, el proceso, altamente repetible; presenta un esfuerzo a rotura medio de 7,82 MPa.

La fase dos inicia con un esfuerzo a rotura promedio (obtenido de la tabla 4) de 9,71 MPa, el cual durante la etapa dos aumenta a 11,19 MPa y en la etapa tres llega a su máximo en los 11,35 MPa. La formulación del compuesto *F2.3.G*, al ser la que presenta mayor esfuerzo a rotura, fue la formulación base para la fase tres y, por tanto, la comparación se realizó entre los compuestos de la fase tres y el compuesto *F2.3.G*.

La fase tres utiliza tres *nanofillers* distintos y en la tabla 10, 11 y 12 se puede observar la variación del esfuerzo a rotura al utilizar dichos componentes.

Como se puede observar en la tabla 10, mientras mayor es la proporción del *nanofiller 1*, nanofibras de kevlar, más cae el esfuerzo a rotura que soporta el material, y se da debido a la pobre interacción entre el *nanofiller* y la matriz de caucho natural, debido a la propia naturaleza del *nanofiller* ya que se compacta dentro del material y no se distribuye uniformemente, creando zonas concentradoras de esfuerzos que generan que el material tenga un pobre comportamiento mecánico.

Tabla 10.

Comparación del esfuerzo a rotura de los nanocompuestos con nanofibras de kevlar con la formulación base.

	<i>Fase dos</i>	<i>Nanofibras de kevlar</i>		
<i>Comportamiento mecánico</i>	<i>Etapa tres</i>	<i>0,28%</i>	<i>0,56%</i>	<i>1,12%</i>
<i>Esfuerzo a rotura [MPa]</i>	11,36	9,61	8,38	8,37
<i>Porcentaje [%]</i>	100,00	84,58	73,78	73,68

De forma análoga al comportamiento que el compuesto con nanofibras de kevlar presenta, se puede observar en la tabla 11 que, mientras mayor es la proporción de las nanofibras de carbono, más cae el esfuerzo a rotura que soporta el material; El comportamiento se da debido a que la dispersión del *nanofiller* en la matriz polimérica es pobre debido a la propia naturaleza del *nanofiller*, ya que se compacta en zonas, evitando la correcta interacción con la matriz y creando zonas de alta concentración de esfuerzos.

Tabla 11.

Comparación del esfuerzo a rotura de los nanocompuestos con nanofibras de carbono con la formulación base.

	<i>Fase dos</i>	<i>Nanofibras de carbono</i>		
<i>Comportamiento mecánico</i>	<i>Etapa tres</i>	<i>0,28%</i>	<i>0,56%</i>	<i>1,12%</i>
<i>Esfuerzo a rotura [MPa]</i>	11,36	10,20	10,20	9,01

Porcentaje [%]	100,00	89,75	89,75	79,35
-----------------------	--------	-------	-------	-------

Los nanocompuestos con *nanofiller 3*, nanopartículas de dióxido de titanio, muestran una mejora del comportamiento mecánico de los compuestos, como se observa en la tabla 12. Debido a que el mayor esfuerzo a rotura se da con el *nanofiller* al 0,28%, es probable que un valor óptimo de material se encuentre alrededor de dicha cifra.

Tabla 12.

Comparación del esfuerzo a rotura de los nanocompuestos con nanopartículas de dióxido de titanio con la formulación base.

	Fase dos	Nanopartículas de dióxido de titanio		
Comportamiento mecánico	Etapa tres	0,28%	0,56%	1,12%
Esfuerzo a rotura [MPa]	11,36	12,19	11,60	11,56
Porcentaje [%]	100,00	107,2854471	102,0951538	101,7942981

Deformación unitaria.

La deformación unitaria del material se calculó mediante la ecuación 2, la cual, relaciona la longitud final con la longitud inicial entre identificadores de la muestra.

La tabla 3 muestra que, una vez que el procesado y vulcanizado del material de la fase uno es homogéneo y repetible, presenta una deformación unitaria media de 4,65.

La fase dos inicia con una deformación unitaria promedio (obtenido de la tabla 4) de 3,40, la cual durante la etapa dos aumenta hasta a 3,42 y en la etapa tres llega a su máximo en los 3,43. La

formulación del compuesto *F2.3.G*, al ser la que presenta mayor esfuerzo a rotura, fue la formulación base para la fase tres y, por tanto, la comparación se realizó entre los compuestos de la fase tres y el compuesto *F2.3.G*.

La tabla 13 muestra que al aumentar la cantidad de nanofibras de kevlar hasta un 0,56%, el material aumenta la deformación unitaria que resiste, pero al añadir más material como un 1,12%, la deformación unitaria cae.

Tabla 13.

Comparación de la deformación unitaria de los nanocompuestos con nanofibras de kevlar con la formulación base.

Comportamiento mecánico	Fase	Nanofibras de kevlar		
	Etapa	0,28%	0,56%	1,12%
	tres			
Deformación unitaria [-]	3,44	3,58	3,58	3,25
Porcentaje [%]	100,00	104,24	104,24	94,55

La tabla 14 muestra que el aumentar la cantidad de nanofibras de carbono la deformación unitaria aumenta, hasta cerca de un 12% con respecto a la muestra con composición similar, pero sin *nanofiller*.

Tabla 14.

Comparación de la deformación unitaria de los nanocompuestos con nanofibras de carbono con la formulación base.

	<i>Fase</i>	<i>Nanofibras de carbono</i>		
	<i>dos</i>			
Comportamiento	Etapa			
mecánico	tres	0,28%	0,56%	1,12%
Deformación unitaria [-]	3,44	3,83	3,58	3,75
Porcentaje [%]	100,00	111,52	104,24	109,09

La tabla 15 muestra que las nanopartículas de dióxido de titanio mejoran notablemente la deformación unitaria del material base, llegando a más del 60% de aumento en cantidades menores al 1% en peso.

Tabla 15.

Comparación de la deformación unitaria de los nanocompuestos con nanopartículas de dióxido de titanio con la formulación base.

	<i>Fase</i>	<i>Nanopartículas de dióxido</i>		
	<i>dos</i>	<i>de titanio</i>		
Comportamiento	Etapa			
mecánico	tres	0,28%	0,56%	1,12%
Deformación unitaria [-]	3,44	5,40	5,73	3,74
Porcentaje [%]	100,00	157,09	166,63	108,89

Dureza.

Se midió la dureza de los compuestos de la fase uno, los compuestos de la etapa uno de la fase dos, el compuesto F2.2.B1 y F2.2.C1 pertenecientes a la etapa dos de la fase dos, el compuesto F2.3.G

de la etapa tres de la fase dos y los compuestos desarrollados en la fase tres para poder comparar la evolución de la dureza entre los compuestos.

El compuesto *F1* no se lo comparó con ninguno debido a que tiene una formulación distinta.

El compuesto *F2.2.B1* y el *F2.2.C1* fueron comparados con el compuesto *F2.1* ya que se partió de el para conseguir la formulación del *F2.2.B1* y *F2.2.C1*.

El compuesto *F2.2.B1* se lo comparó con el compuesto *F2.1* ya que se partió de ese para conseguir la formulación del *F2.2.B1*.

El compuesto *F2.3.G* se lo comparó con el compuesto *F2.2.B1* ya que se partió de ese para conseguir la formulación del *F2.3.G*.

Los compuestos de la fase tres se compararon con el compuesto *F2.3.G* debido a que se utilizó la formulación del *F2.3.G* para los compuestos de la fase tres.

Como se puede observar en la tabla 16, la dureza de todos los compuestos aumentó respecto al compuesto inicial *F1*; Los compuestos de la etapa dos de la fase dos presentan un aumento sustancial de dureza frente a la etapa uno, de la cual parten; el compuesto *F2.3.G* muestra una mejora frente al compuesto del que parte. Los compuestos con nanofibras de kevlar y nanofibras de carbono (*F3.1* y *F3.2*), al compararlos con el compuesto *F2.3.G*, del cual parten, presentan una dureza similar, mientras que, los compuestos con nanopartículas de dióxido de titanio (*F3.3*) presentan una caída en la dureza.

Tabla 16.

Dureza de los compuestos más relevantes y comparación con cada uno de los compuestos base.

<i>Fase</i>	<i>Etapa</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Dureza [shore D]</i>	<i>Diferencia con el compuesto de comparación</i>
Uno	-	F1	14	-
	Uno	F2.1	15	-
Dos	Dos	F2.2.B1	19	4
		F2.2.C1	18	3
	Tres	F2.3.G	20	1
		F3.1.A	19	-1
		F3.1.B	19	-1
		F3.1.C	20	0
		F3.2.A	17	-3
Tres	-	F3.2.B	19	-1
		F3.2.C	20	0
		F3.3.A	16	-4
		F3.3.B	18	-1
		F3.3.C	18	-2

Análisis del comportamiento mecánico mostrado por los nanocompuestos.

El comportamiento mecánico mostrado por los nanocompuestos, tanto en esfuerzo a rotura, deformación unitaria y dureza es congruente con los datos obtenidos; Los nanocompuestos que contienen nanofibras en su composición (*F3.1* y *F3.2*) muestran una caída de esfuerzo a rotura, una ligera mejora en la deformación unitaria y conservación del valor de dureza, mientras que, los

nanocompuestos que contienen nanopartículas muestran una mejora en el esfuerzo a rotura, una gran mejora de la deformación unitaria y una caída general de la dureza.

El comportamiento mostrado por los nanocompuestos que contienen nanofibras de kevlar o de carbono responde a una disminución de la ductilidad del material que se debe a la pobre dispersión del *nanofiller* dentro del compuesto y se da por la propia naturaleza del *nanofiller* ya que al ser una fibra, tiende a enredarse internamente, evitando su correcta dispersión dentro del material, generando zonas de concentración de esfuerzos, disminuyendo su capacidad de carga y mostrando una deformación unitaria similar al compuesto base.

El comportamiento mostrado por los nanocompuestos que contienen nanopartículas de dióxido de titanio muestra una mejoría significativa frente al compuesto base y se da debido a una buena dispersión del *nanofiller* dentro de la matriz, lo que permite al material aprovechar la inclusión del *nanofiller* de forma homogénea sin crear zonas de concentración de esfuerzo, aumentando el esfuerzo a rotura, disminuyendo la dureza y a su vez aumentando hasta en un 50% la deformación unitaria disponible del material.

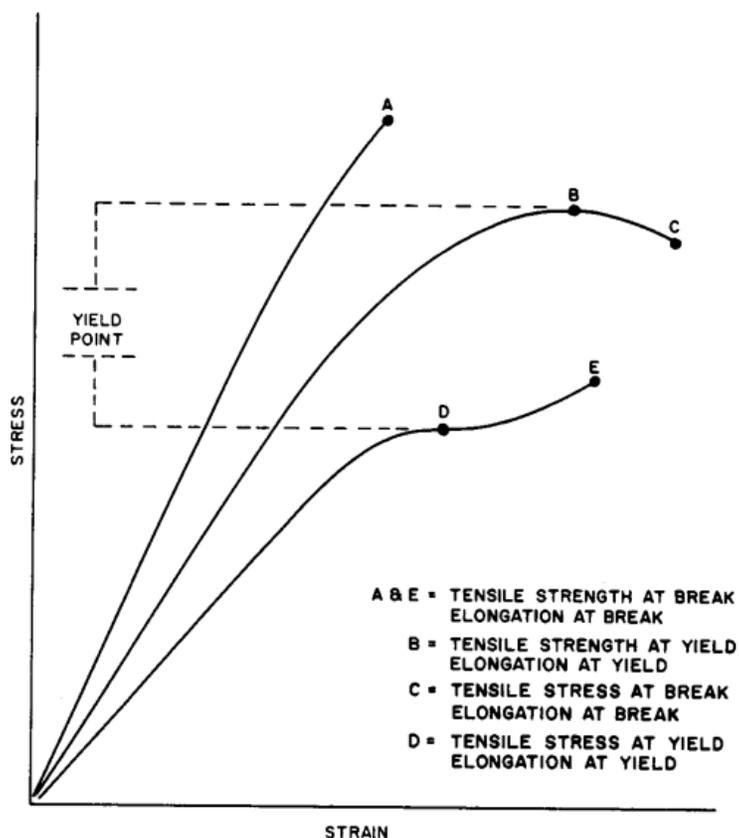
Esfuerzo a fluencia.

La norma *ASTM D638* establece la metodología estándar para el cálculo de propiedades a tensión en plásticos en función del comportamiento que el material presenta en un ensayo de tracción. El apartado A2.24 de la norma presenta los puntos de interés en una gráfica esfuerzo – deformación para materiales con diferente comportamiento mecánico, como se observa en la Figura 20; El comportamiento mecánico a tracción generado por los materiales desarrollados para el presente documento muestran un comportamiento lineal creciente, sin un punto de fluencia particularmente visible en la gráfica del ensayo a tracción, por lo que, los nanocompuestos desarrollados en el presente

trabajo no presentan un esfuerzo a fluencia particular, simplemente un esfuerzo a rotura (ASTM D 638-00 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2000).

Figura 20.

Gráfica de esfuerzo – deformación para distintos materiales con y sin esfuerzo de fluencia visible.



(ASTM D 638-00 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, 2000)

Análisis del ensayo "FTIR".

La Figura 21 muestra picos de transmitancia muy claros en 3350, 2950, 2910 y 2850 cm^{-1} , y menos claros en 1600, 1510, 1460, 1380, 1240, 970 y 720 cm^{-1} ; Los picos de transmitancia en un ensayo "FTIR" muestran la excitación de un grupo funcional particular debido a que cada grupo funcional se excita con una cantidad de la energía llevada por la luz infrarroja con un número de onda específico.

Para determinar los grupos funcionales excitados se utilizó el libro *Technics in organic chemistry* de Mohring J., Noring C. y Schatz Paul y a continuación, se los detalla en la tabla 17.

Figura 21.

Ensayos "FTIR" con picos de transmitancia señalados.

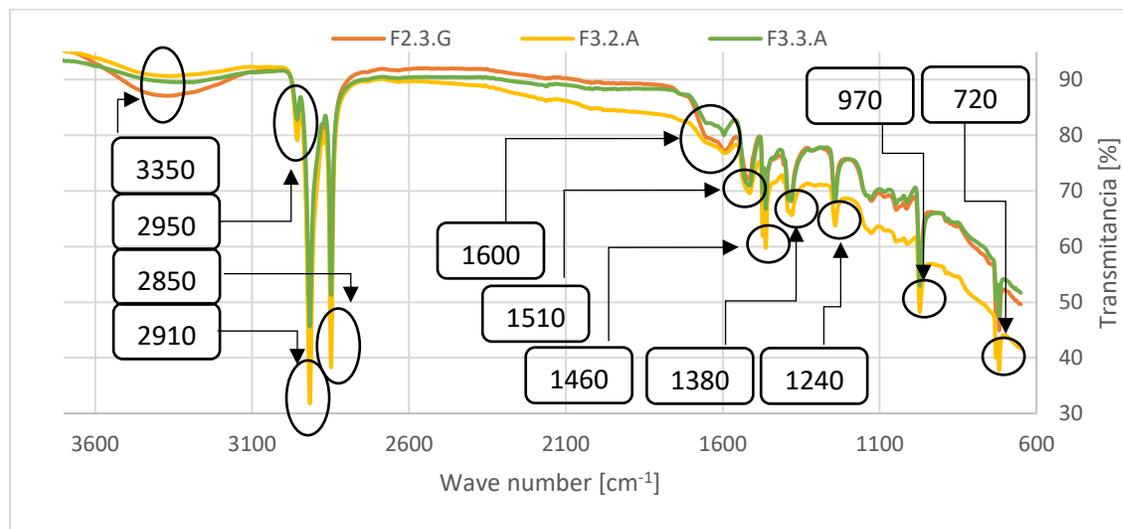


Tabla 17.

Grupos funcionales hallados en los compuestos desarrollados.

Número de onda [cm⁻¹]	Grupo funcional	Forma del grupo funcional
3350	Alquino	$\equiv\text{C}-\text{H}$ stretch
2950	Alcano	$\text{C}-\text{H}$ stretch
2910	Ácido carboxílico	$\text{O}-\text{H}$ stretch
2850	Aldehído	$\text{C}-\text{H}$ stretch
1600	Alqueno conjugado	$\text{C}=\text{C}$ stretch

	Compuesto aromático	
1510	Compuesto aromático	C=C stretch
	Compuesto con nitrilo	NO ₂ stretch
1460	Alcano	C—H bend
	Compuesto aromático	C=C stretch
1380	Alcano	C—H bend
	Compuesto con nitrilo	NO ₂ stretch
1240	Alcohol	
	Ester	C—O stretch
	Ácido carboxílico	
	Anhidrido	
970	Alqueno	=C—H bend
	Compuesto aromático	C—H bend
720	Alqueno	=C—H bend
	Compuesto aromático	C—H bend

(Mohring et al., 2010)

El ensayo "FTIR" de los 3 compuestos desarrollados muestra un comportamiento muy similar, lo que indica que la injerencia de los nanocompuestos utilizados no genera nuevos grupos funcionales en el compuesto y que las diferencias que se muestran son sutiles en el ensayo y aun así, con las

nanopartículas de dióxido de titanio se mostró una mejoría importante de propiedades mecánicas, lo que sugiere que se realizó una adición de las moléculas que conforman el dióxido de titanio a los grupos funcionales existentes, generando el cambio de comportamiento en el material.

El ensayo "FTIR" realizado, en los nanocompuestos *F2.3.G*, *F3.2.A* y *F3.3.A*, al ser comparado con los ensayos realizados por Johns J. *et al* y por Karabork F. *et al* muestran similitud en la ubicación de los picos de transmitancia que se encuentran en 3300, 2900 y 2850 cm^{-1} en el eje de las abscisas de la Figura 17. De ello, se puede deducir que entre el trabajo presente y los otros mencionados, se logró compuestos que comparten grupos funcionales gracias al número de onda en la que se halla la excitación de las moléculas; Los compuestos comparten grupos funcionales debido a que se utilizó materiales similares en sus formulaciones y el proceso de mezclado y vulcanizado lograron reproducir las relaciones moleculares.

Al analizar la parte derecha de la Figura 17, entre 1700 y 500 cm^{-1} , y compararlo con los estudios realizados por Johns J. *et al* y por Karabork F. *et al*, se observa que cada uno de los ensayos tiene un comportamiento diferente, mostrando distintos picos de transmitancia con un mismo número de onda, mostrando la existencia de distintos grupos funcionales en cada uno de los compuestos; El comportamiento se debe a que, no todos los materiales de la composición son los mismos en los ensayos, y por tanto, se producen diferentes relaciones moleculares, sobre todo teniendo en cuenta que, los compuestos *F3.2.A* y *F3.3.A* contienen nanofibras de carbono y nanopartículas de dióxido de titanio respectivamente y las relaciones generadas entre los *nanofillers* y el resto de materiales en la composición no se ha estudiado.

Capítulo V: Análisis económico

Desglose de costos.

Materiales.

Tabla 18.

Desglose de costos de los materiales.

Material	Cantidad [kg]	Precio total [Usd]
Caucho natural	4,46	\$11,56
Óxido de zinc	0,22	\$0,57
Acido esteárico	0,2	\$0,52
Antioxidante amina	0,05	\$0,13
Cera parafínica	5	\$12,96
Carbon black	2,97	\$7,70
Aceite aromático	0,45	\$1,17
Azufre	0,03	\$0,08
TMTD	0,06	\$0,16
MBT	0,06	\$0,16
Nanofibras de kevlar	0,5	\$1.000,00
Nanofibras de carbono	0,5	\$1.000,00
Nanopartículas de dióxido de titanio	0,5	\$1.000,00
Total:		\$3.035,00

Total sin nanofillers:	\$35,00
-------------------------------	---------

Equipo de seguridad.

Tabla 19.

Desglose de costos del equipo de seguridad.

Equipo	Marca y modelo	Cantidad	Precio unitario [\$/unidad]	Precio total [\$]
Mandil	-	1,00	\$20,00	\$20,00
Mascara contra gases	Armor half 71ase 705	1,00	\$17,00	\$17,00
Filtros de mascara	Armor cartridges 703	1,00	\$5,00	\$5,00
Guantes de látex	Eterna gloves M	1,00	\$5,00	\$5,00
Total:				\$47,00

Energético.

Tabla 20.

Desglose de costos energéticos.

Equipo	Costo nacional energético [\$/(kW/h)]	Tiempo de uso [días]	Tiempo de uso [h]	Potencia del equipo [kW]	Costo [\$]
Mezcladora Banbury	\$0,104	1,22	29,35	0,5544	\$5,50
Prensa termodinámica	\$0,104	0,94	22,46	0,50	\$4,67
Máquina de ensayos universales	\$0,10	0,19	4,50	0,55	\$0,84
Total:					\$11,02

Mano de obra.

Tabla 21.

Desglose de costos por mano de obra.

Actividad	Instrucción requerida	Costo por hora [\$/h]	Tiempo de trabajo [h]	Precio total [Usd]
Producción de caucho vulcanizado	Técnica	\$2,50	39,62	\$99,04
Realización de ensayos de	Técnica	\$2,50	4,83	\$12,08

tracción y dureza				
Análisis de resultados	Superior	\$5,00	60,00	\$300,00
Redacción del presente documento	Superior	\$5,00	40,00	\$200,00
Total:				\$611,12

Total.

Tabla 22.

Desglose de costos totales.

Ítem.	Costo [\\$]
Materiales	\$35,00
Equipo de seguridad	\$47,00
Energético	\$10,18
Mano de obra	\$611,13
Total:	\$703,3

Análisis de costos.

La tabla 18 define el costo de los materiales utilizados para la formulación de los compuestos desarrollados, teniendo en cuenta que muestra 2 totales, uno considerando el costo de los *nanofillers* y otro sin considerarlo, debido a que los *nanofillers* utilizados son parte de los materiales disponibles en el laboratorio de ciencia de materiales de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, quien cedió la cantidad de *nanofillers* necesaria para el desarrollo del presente trabajo.

La tabla 19 establece los costos de la indumentaria de seguridad utilizada para la producción de caucho vulcanizado.

La tabla 20 muestra el desglose de los costos energéticos, desarrollados con un costo energético de casa correspondiente a 10,4 ctvs./ kW/h.

La tabla 21 define los costos de mano de obra, basando el costo en un salario de una persona con nivel de instrucción superior de 800 dólares mensuales y de una persona con nivel de instrucción técnica superior de 400 dólares mensuales.

La tabla 22 muestra el desglose general y el costo total de todo el presente proyecto, sin considerar el costo de *nanofillers* y tampoco el costo de la energía eléctrica que se utilizó para realizar los ensayos de tracción debido a que dichos valores fueron pagados por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

Capítulo VI: Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones.

Las propiedades mecánicas exhibidas, por los nanocompuestos producidos, muestran la tendencia que cada *nanofiller* determina en el compuesto desarrollado; Se utilizó tres tipos de *nanofillers*, nanofibras de kevlar, nanofibras de carbono y nanopartículas de dióxido de titanio, de las

cuales, las nanopartículas de dióxido de titanio son las únicas que muestran una mejoría frente al compuesto base en comparación con las nanofibras de kevlar o carbono.

- Nanofibras de kevlar.

Las nanofibras de kevlar, muestran que, en proporciones del 0.28 al 1.12% de porcentaje en peso, generan un decaimiento del esfuerzo a rotura soportado por el material, pasando de un material base con esfuerzo a rotura de 11.36 MPa a materiales con 9.61, 8.38 y 8.37 MPa al tener 0.28%, 0.56% y 1.12% de porcentaje en peso en su formulación respectivamente.

Las nanofibras de kevlar también muestran que la deformación unitaria, prácticamente, no se ve afectada por el ingreso del *nanofiller*, es decir, el valor se mantiene en un 3.44, mostrando una mejoría sutil de hasta un 4% con proporciones de 0.28% y 0.56% y decayendo alrededor de un 5% con 1.12% de porcentaje en peso, lo que, a interés del análisis presente, se considera un estancamiento de dicha propiedad.

A su vez, las nanofibras de kevlar no muestran mejoría alguna en la dureza del material ya que, el compuesto base tiene, en escala *shore D*, dureza de 20 y el compuesto con *nanofiller* mantiene dicho valor.

Recapitulando, el esfuerzo a rotura cae hasta un 26.32% con 1.12% de *nanofiller* en la mezcla y tanto la deformación unitaria como la dureza no muestran una mejoría significativa respecto del compuesto base sin *nanofiller* en su formulación.

- Nanofibras de carbono.

Las nanofibras de carbono, haciendo símil a las nanofibras de kevlar, muestran resultados poco alentadores, ya que el esfuerzo a rotura decae nuevamente desde 11.36 MPa a materiales con

10.2, 10.2 y 9.01 MPa al tener 0.28%, 0.56% y 1.12% de porcentaje en peso en su formulación respectivamente.

El comportamiento de la deformación unitaria al utilizar nanofibras de carbono en la formulación se muestra más presente que con las nanofibras de kevlar, llegando desde el 3.44 hasta lograr un 5.73 al tener 0.56% de *nanofiller* en la formulación.

La dureza de los compuestos formulados con nanofibras de carbono muestra un ligero cambio frente a la formulación base, reduciendo la dureza, en escala *shore D*, de 20 a una media de 18.

Entonces, los compuestos con nanofibras de carbono muestran una caída general en el esfuerzo a rotura de hasta alrededor de un 20% con nanofibras al 1.12% de la formulación; La deformación unitaria aumenta hasta un 11.52% con *nanofiller* al 0.28% y la dureza cae cerca de 2 puntos en la escala de dureza *shore D*.

- Nanopartículas de dióxido de titanio.

Las nanopartículas de dióxido de titanio muestran una mejora sutil en el esfuerzo a rotura, pasando de 11.36 MPa a 12.19, 11.60 y 11.56 MPa cuando se las introduce al 0.28%, 0.56% y 1.12% en la formulación del compuesto.

La deformación unitaria se ve, en gran forma, beneficiada del ingreso de nanopartículas de dióxido de titanio en la formulación, pasando del 3.44 a 5.40, 5.73 y 3,74 cuando se las introduce al 0.28%, 0.56% y 1.12% en la formulación del compuesto respectivamente.

La dureza del compuesto que contiene nanopartículas de dióxido de titanio en la formulación también se ve afectada, decayendo de, en escala *shore D*, 20 a una media cercana a 17.

Resumiendo, las nanopartículas de dióxido de titanio muestran una mejoría sutil en el esfuerzo a rotura, una mejoría importante en la deformación unitaria y una caída en la dureza,

aumentando hasta un 7% el esfuerzo a rotura cuando se las introduce al 0.28% en la mezcla, adicionando hasta alrededor del 66% de deformación unitaria manteniendo el 0.28% de *nanofiller* en la mezcla y disminuyendo hasta 3 puntos, en escala *shore D*, de dureza frente al compuesto base.

Gracias a los datos obtenidos de los ensayos realizados, analizando y contrastando la información, se puede observar que, con el procedimiento de mezclado y vulcanizado presentado, las nanofibras, tanto de kevlar como de carbono, no se muestran como buenos materiales para un mejoramiento de las propiedades del caucho natural vulcanizado, debido a que, por la propia naturaleza de los *nanofillers* usados, al ser nanofibras, tienden a concentrarse en lugares dentro de la matriz de caucho, evitando su correcta dispersión e interacción y generando zonas de concentración de esfuerzos, las cuales se observan claramente en las muestras que contienen nanofibras de kevlar y generan la caída del esfuerzo a rotura y que, debido a que no se dispersan de forma correcta en la matriz de caucho, la deformación unitaria y dureza se mantenga con valores semejantes a las mostradas por el compuesto base.

De forma antagónica a las nanofibras, las nanopartículas de dióxido de titanio muestran una mejoría tanto en esfuerzo a rotura, como en deformación unitaria comparándose con el compuesto base y los compuestos con nanofibras, y se da, debido a que, al ser nanopartículas, el proceso de mezclado y vulcanizado logra una mejor dispersión del *nanofiller* en la matriz, generando mejores propiedades mecánicas del compuesto a excepción de la dureza, la cual cae pero es congruente con el comportamiento, ya que el material aumenta sustancialmente la deformación unitaria, es decir, la ductilidad y a su vez pierde dureza, es decir se vuelve menos frágil.

Se realizó el diseño, desarrollo y producción de un total de 36 distintos materiales compuestos en base de caucho natural vulcanizado cuyo desarrollo se encuentra en el presente documento, además

de 24 materiales distintos con los que se realizó pruebas y se definió el proceso de producción y parámetros de este.

La fase uno, como se puede observar en la tabla tres, logró definir un proceso de alta repetibilidad y que generase un material homogéneo de comportamiento mecánico isotrópico.

La fase dos desarrolló, partiendo de un compuesto base, la formulación que mejor comportamiento mecánico brindó y dicha formulación se utilizó posteriormente en la fase tres.

La fase tres logró la introducción de los distintos *nanofillers* en la mezcla y produjo materiales susceptibles de comparación debido a la alta repetibilidad del proceso que se desarrolló durante la fase uno y dos.

El ensayo "FTIR" muestra la transmitancia y la longitud de onda mostrada por los grupos funcionales hallados en el compuesto; Los 3 compuestos analizados, *F2.3.G*, *F3.2.A* y *F3.3.A* correspondientes a, el compuesto base de la fase tres, el compuesto con nanofibras de carbono y el compuesto con nanopartículas de dióxido de titanio, mostraron un comportamiento similar en el ensayo, lo que indica que los *nanofillers* ocupados pudieron unirse a los grupos funcionales existentes y generar un cambio de propiedades, mas no desarrollar nuevos grupos funcionales, debido a la similitud entre los ensayos.

Recomendaciones.

- Tener y utilizar el equipo de seguridad indispensable al trabajar con nanomateriales, debido a que, gracias a su escala, son materiales que pueden ser muy perjudiciales a la salud humana. El equipo recomendable es: Mascara facial con filtro de respiración, guantes de látex, gafas cerradas de protección y mandil u overol.
- Utilizar un equipo de mezclado o maquina Banbury industrial debido a que se acortan los tiempos de producción y se puede mejorar la homogeneización del material.

- Generar un proceso de producción de alta repetibilidad para poder desarrollar mezclas que sean susceptibles de comparación, donde la variable a comparar no sea el proceso, ya que una variabilidad alta de proceso puede generar una vulcanización prematura y ocasionar gran variabilidad en las propiedades del material.
- Definir los parámetros de vulcanizado del material y optimizarlos en función del comportamiento mecánico obtenido por los compuestos ayudará a un ahorro energético y una optimización de la producción.
- Al ser un equipo de alimentación manual, si se usa una mezcladora banbury horizontal, tener el cuidado respectivo con la maquinaria ya que puede generar serias heridas al operario.
- Procurar que la mezcladora Banbury posea una relación distinta a 1:1 entre sus engranes, ello asegurará un mejor mezclado del material.
- Trabajar en un ambiente abierto con flujo de aire constante evitará problemas de salud debido a los materiales, como el azufre, que se manejan en el proceso.

Capítulo VII: Bibliografía y apéndices

Bibliografía.

Agrawal, R. (2016). Encyclopedia of Nanotechnology. *Laser Beam Machining*.

<https://doi.org/10.1007/978-94-007-6178-0>

Askeland, D. R. (1994). The Science and Engineering of Materials. *European Journal of Engineering*

Education, 19(3), 380. <https://doi.org/10.1080/03043799408928327>

Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016a). *Ciencia e ingeniería de materiales 7ª edición*.

<http://latinoamerica.cengage.com>

Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016b). *Ciencia e ingeniería de materiales 7ª edición*.

<http://latinoamerica.cengage.com>

ASTM D 412-16 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension (2002).

ASTM D 638-00 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (2000). www.astm.org

ASTM D 3184 Standard Test Methods for Rubber-Evaluation of NR (Natural Rubber) (1989).
www.astm.org

ASTM D1415-88 (99) Standard Test Method for Rubber Property-International Hardness (1988).

Callister, W., & Rethwisch, D. (2018). *Materials Science and Engineering. An Introduction.* (10th ed.).
Wiley.

Ciullo, P. A., & Hewitt, N. (1999). *THE RUBBER FORMULARY.*

Engineering Mechanics - Dynamics 13th edition RC Hibbeler.pdf. (n.d.).

Johns, J., Nakason, C., Thitithammawong, A., & Klinpituksa, P. (2012). Method to vulcanize natural rubber from medium ammonia latex by using glutaraldehyde. *Rubber Chemistry and Technology*, 85(4), 565–575. <https://doi.org/10.5254/rct.12.88920>

Jung, J., & Sodano, H. A. (2020). Aramid Nanofiber Reinforced Rubber Compounds for the Application of Tire Tread with High Abrasion Resistance and Fuel Saving Efficiency. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(11), 4874–4884. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00797>

Karabork, F., Pehlivan, E., & Akdemir, A. (2014). Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites. *Journal of Polymer Engineering*, 34(6), 543–554. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0330>

Mark, J., Erman, B., & Roland, M. (2013). *The Science and Technology of Rubber* (4th ed.).

Maurice Morton. (1999). Rubber Technology. In *Rubber Technology*. Springer Netherlands.

<https://doi.org/10.1007/978-94-017-2925-3>

Mohring, J., Noring, C., & Schatz, P. (2010). *Techniques in organic chemistry*.

Popov, V. N. (2004). Carbon nanotubes: Properties and application. In *Materials Science and Engineering*

R: Reports (Vol. 43, Issue 3, pp. 61–102). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2003.10.001>

Shackelford, J. F. (2015). *Introduction to materials science for engineers* (8th ed.).

Suk, J. W., Piner, R. D., An, J., & Ruoff, R. S. (2010). Mechanical properties of monolayer graphene oxide.

ACS Nano, 4(11), 6557–6564. <https://doi.org/10.1021/nn101781v>

Zhang, H., & Banfield, J. F. (2014). Structural characteristics and mechanical and thermodynamic

properties of nanocrystalline TiO₂. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 19, pp. 9613–9644).

American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr500072j>

