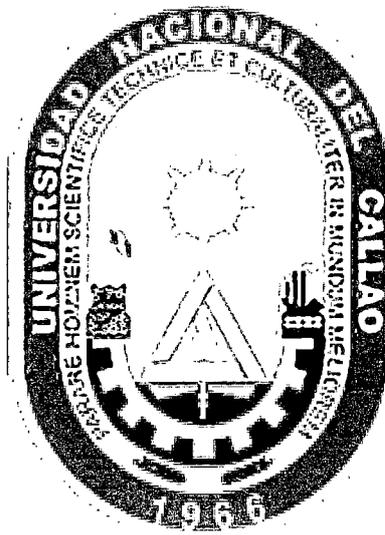


# **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**



## **“CAUCHO NATURAL REFORZADO CON BIOMASAS RENOVABLES”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTADO POR : MALLQUI ANTIALÓN ALFREDO**

**ASESORADO POR : ING. PABLO DIAZ BRAVO**

**CALLAO – PERÚ**

**2008**

## INDICE

### RESUMEN

<b>I INTRODUCCION</b>	1
<b>II OBJETIVOS</b>	2
<b>III JUSTIFICACIÓN</b>	3
<b>IV ANTECEDENTES</b>	4
<b>V MARCO TEORICO</b>	5
<b>5.1 Caucho natural</b>	5
5.1.1 Definición	5
5.1.2 Historia	5
5.1.3 Propiedades físicas y químicas	10
5.1.4 Características del caucho	12
<b>5.2 Tipos de caucho</b>	24
5.2.1 Caucho butadieno	25
5.2.2 Caucho estireno	28
5.2.3 Caucho neopreno	32
5.2.4 Caucho butilo	37
5.2.5 Caucho nitrilo	38
5.2.6 Cauchos propileno etileno (EPDM)	41
<b>5.3 Agentes condicionantes del caucho</b>	48
5.3.1 Vulcanizantes	48
5.3.2 Plastificantes y ablandadores	49
5.3.3 Antioxidantes	53
5.3.4 Acelerantes	57
<b>5.4 Cargas reforzantes</b>	66
5.4.1 Negro de humo	70
5.4.2 Dispersión	75
5.4.3 Agentes de reforzado inorgánico	76
5.4.4 Agentes orgánicos de reforzado	85

<b>5.5</b>	<b>Procesamiento de caucho natural</b>	89
5.5.1	Aditivos	89
5.5.2	Maquinas masticadoras	90
5.5.3	Maquinas mezcladoras	91
5.5.4	Satinación	92
5.5.5	Extrusión	93
5.5.6	Vulcanización	94
<b>5.6</b>	<b>Aplicación del caucho</b>	97
5.6.1	Aplicaciones del caucho en la industria	98
5.6.2	Aplicaciones del caucho en la minería	101
<b>5.7</b>	<b>Bagazo de la caña de azúcar</b>	103
5.7.1	Definición	103
5.7.2	Caña de azúcar	103
5.7.3	Bagazo como materia prima (papel)	110
<b>VI</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	112
6.1	Metodología utilizada para el tratamiento del bagazo de la caña de azúcar.	112
6.2	Metodología utilizada para la producción de piezas de caucho	113
6.3	Métodos de ensayos seleccionados para determinar la calidad de nuevas piezas de caucho con carga reforzante de biomasa renovable	115
6.3.1	Ensayo para determinar la fuerza de tensión	115
6.3.2	Ensayo para determinar el desgarre	118
6.3.3	Ensayo de resistencia de flexión	120
6.3.4	Determinación del peso específico	122
6.3.5	Ensayo de resistencia a la abrasión	123
<b>VII</b>	<b>CALCULOS Y RESULTADOS</b>	126
7.1	Tratamiento del bagazo de la caña de azúcar	126
7.2	Producción de piezas de caucho con carga reforzante de biomasa renovable	130

7.3	Calidad de las piezas de caucho con nueva carga reforzante de biomasa renovable	132
7.3.1	Fuerza de tensión (Ruptura)	132
7.3.2	Desgarre	135
7.3.3	Flexión	136
7.3.4	Peso específico	137
7.3.5	Abrasión	138
<b>VIII</b>	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>142</b>
<b>IX</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>145</b>
9.1	Conclusiones	145
9.2	Recomendaciones	146
<b>X</b>	<b>REFERENCIALES</b>	<b>148</b>
	<b>APENDICES</b>	
	<b>ANEXOS</b>	

### **DEDICATORIA:**

*Dedico este trabajo con mucho cariño a mis padres; Urbano y Yolanda quienes con su amor y sacrificio me dieron la educación y buenos ejemplos, y que en todo momento supieron estar a mi lado, apoyando mis decisiones.*

## RESUMEN

Este trabajo experimental presenta una alternativa de uso de un material reciclado como es el bagazo de la caña de azúcar, el cual puede ser utilizado como carga reforzante de biomasa renovable en la industria del caucho, generando un mayor valor agregado y evitando la contaminación ambiental del desecho de este material; A su vez este material reemplazará en un porcentaje considerable al negro de humo, carga reforzante del caucho, que es generado por la combustión incompleta del petróleo generando una contaminación ambiental elevada y aumentando el costo de producción debido a que este material es producido en el extranjero.

Por lo dicho se busca obtener un nuevo mercado de trabajo mediante el tratamiento del bagazo de la caña de azúcar y desarrollar nuevas técnicas de mejoramiento del producto de caucho.

Se ha obtenido analítica y experimentalmente el porcentaje óptimo para el reemplazo del negro de humo, siendo este el 65% de su valor original, obtenido esta mediante ensayos realizados del caucho procesado, como también su tamaño de malla adecuado resultando malla menos 400.

Realizando una evaluación económica a nivel de laboratorio se ha demostrado que este material genera un ahorro en el costo de materia prima para las empresas que producen piezas de caucho para la minería.

## **I. INTRODUCCIÓN**

Uno de los problemas más importantes en la Producción de piezas de Caucho, es la utilización en un porcentaje considerable del Negro de Humo que actúa como Carga Reforzante, aumentando la propiedad anti-abrasiva de la pieza terminada de Caucho. El problema desde el punto de vista Medio Ambiental, es que el Negro de Humo se produce por la Combustión Incompleta del Petróleo Residual generando una elevada Contaminación Ambiental a sus alrededores; y del punto de vista Económico, el Negro de Humo no es producido en el Perú por lo que su Importación genera un costo adicional para las empresas Peruanas que utilizan Caucho.

## **II. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo General**

Determinar la Carga Reforzante con Biomosas Renovables para la fabricación de piezas de Caucho utilizadas en la Minería, del modo tal que pueda sustituir total o parcialmente al Negro de Humo, reduciendo la contaminación Ambiental y generando bajo costo de Producción.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- a) Evaluar las Propiedades Físicas y Químicas de los materiales que serán usados como Carga Reforzante con Biomosas Renovables.
- b) Determinar el porcentaje máximo permitido de esta nueva carga reforzante con Biomosas Renovables que pueda reemplazar al Negro de Humo.
- c) Determinar las Propiedades Físicas y Mecánicas de las Piezas de Caucho fabricadas con esta nueva Carga reforzante con Biomosas Renovables.
- d) Elaborar una evaluación económica a nivel de Laboratorio y determinar el grado de ahorro generado.

### **2.3 Alcances de la Investigación**

Esta Investigación es del Tipo Científico y Aplicado donde se iniciara con el análisis físico – Químico de la Carga Reforzante de Biomosas Renovables para luego realizar las Pruebas en Laboratorio de las Nuevas Propiedades Físicas y Mecánicas obtenidas con la Carga Reforzante de Biomosas Renovables reduciendo total o parcialmente el consumo del Negro de Humo utilizado actualmente como Carga Reforzante; Esta Investigación Científica y Aplicada contribuirá a disminuir la comercialización del Negro de Humo reduciendo la Contaminación Ambiental generada en su Producción y beneficiara a las Empresas que producen Piezas de Caucho utilizadas en la Minería.

### **III. JUSTIFICACIÓN**

- a) El Negro de Humo es producto de un proceso altamente contaminante el cual se pretende reducir o eliminar por completo con un producto Natural que no genere Contaminación Ambiental en su producción.
- b) El Negro de Humo no es producido en el Perú por lo que las empresas de Caucho tienen la necesidad de Importar este Insumo, aumentando su costo de Fabricación, por ello se pretende utilizar un producto alternativo que sea Natural y producido en el País.
- c) Surge la necesidad en utilizar un producto peruano reciclado dándole un valor agregado y generar nuevos Campos de trabajo.
- d) Esta Investigación Científica y Aplicada generará un aporte muy importante a la Industria del Caucho en la utilización de Productos alternativos y será un antecedente muy importante para otras nuevas investigaciones.

## **IV. ANTECEDENTES**

En la Facultad de Ingeniería Química de la UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO, no se ha encontrado estudios similares sobre este tema en particular. Así mismo revisando otras Tesis de las distintas Universidades del País donde existen escuelas profesionales de Ingeniería Química, no se encontraron estudios al respecto. Realizando una búsqueda bibliográfica se han encontrado otro tipo de Cargas Reforzantes silíceas como es el Rubbersil que es una carga no renovable. Sin embargo, por otras fuentes informáticas ([www.aiclón.com.es](http://www.aiclón.com.es)) se ha encontrado estudios sobre Cauchos reforzados con biomasas renovables usando el almidón de maíz y algas verdes de la Ciudad de Venecia, obteniendo resultados positivos. En el presente trabajo se pretende usar el bagazo de la Caña de Azúcar que se produce en el Perú. De acuerdo a los Principios Teóricos y Científicos encontrados en bibliografías del Caucho (Handbook of Rubber) se considera factible esta Investigación, debido a que el Negro de Humo, el almidón de maíz, y el Bagazo de la Caña de Azúcar desde el punto de vista químico son celulosa.

## **V. MARCO TEÓRICO**

### **5.1.- CAUCHO NATURAL**

#### **5.1.1.- DEFINICIÓN**

Sustancia natural o sintética que se caracteriza por su elasticidad, repelencia al agua y resistencia eléctrica. El caucho natural se obtiene de un líquido lechoso de color blanco llamado látex, que se encuentra en numerosas plantas. El caucho sintético se prepara a partir de hidrocarburos insaturados.

En estado natural, el caucho aparece en forma de suspensión coloidal en el látex de plantas productoras de caucho. Una de estas plantas es el árbol de la especie *Hevea Brasiliensis*, de la familia de las Euforbiáceas, originario del Amazonas. Otra planta productora de caucho es el árbol del hule, *Castilloa elástica*, originario de México (de ahí el nombre de hule), muy utilizado desde la época prehispánica para la fabricación de pelotas, instrumento primordial del juego de pelota, deporte religioso y simbólico que practicaban los antiguos mayas. Indonesia, Malasia, Tailandia, China y la India producen actualmente alrededor del 90% del caucho natural.

El caucho en bruto obtenido de otras plantas suele estar contaminado por una mezcla de resinas que deben extraerse para que el caucho sea apto para el consumo. Entre estos cauchos se encuentran la gutapercha y la balata, que se extraen de ciertos árboles tropicales.

#### **5.1.2 HISTORIA**

##### **A) Origen Histórico;**

El caucho ya era conocido por los indígenas del continente americano mucho antes de que, en 1492, los viajes de Colón llevaran el caucho a Europa. Los indios peruanos lo llamaban cauchuc, 'impermeable', de ahí su nombre.

Durante muchos años, los españoles intentaron imitar los productos resistentes al agua de los nativos (calzados, abrigos y capas) sin éxito. El caucho fue en Europa una mera curiosidad de museo durante los dos siglos posteriores.

En 1731, el gobierno francés envió en una expedición geográfica a América del Sur, al geógrafo matemático Charles Marie de La Condamine. En el año 1736, hizo llegar a Francia varios rollos de caucho crudo junto con una descripción de los productos que fabricaban con ello las tribus del valle del Amazonas. Esto reavivó el interés científico por el caucho y sus propiedades. En 1770, el químico británico Joseph Priestley descubrió que frotando con caucho se borraban las marcas y trazos hechos con lápices, y de ahí surgió su nombre en inglés, rubber. La primera aplicación comercial del caucho la inició en 1791 el fabricante inglés Samuel Peal, que patentó un método para impermeabilizar tejidos, tratándolos con caucho disuelto en trementina. Charles Macintosh, químico e inventor británico, fundó en 1823 una fábrica en Glasgow para manufacturar tejidos impermeables y ropa para la lluvia, que lleva desde entonces su nombre.

## **B) Plantaciones de caucho**

Durante la mayor parte del siglo XIX, los árboles tropicales de América del Sur continuaron siendo la fuente principal de obtención del caucho. En 1876, el explorador británico Henry Wickham recolectó unas 70.000 semillas del *H. brasiliensis* y, a pesar del rígido embargo que había, logró sacarlas de contrabando fuera de Brasil. Consiguió germinarlas con éxito en los invernaderos de los Reales Jardines Botánicos de Londres y las empleó para establecer plantaciones en Ceilán, y posteriormente en otras regiones tropicales de Asia. Desde entonces se han creado plantaciones similares, en un área que se extiende unos 1.100 km<sup>2</sup> a ambos lados del ecuador. Aproximadamente un 99% de las plantaciones de caucho están localizadas en el Sureste asiático. Intentos de introducir plantaciones en zonas tropicales de Occidente han fracasado a causa de la desaparición de árboles por una plaga en sus hojas.



**Fig. 5.1 Plantaciones de caucho**

Fuente: Microsoft Encarta - Biblioteca de Consulta 2007

### **C) Recolección del Látex de Caucho;**

Para recoger el látex de las plantaciones se obtiene del árbol por medio de un tratamiento sistemático de "sangrado", que consiste en hacer un corte en forma de ángulo a través de la corteza. Una pequeña vasija que cuelga en el tronco del árbol para recoger el látex, jugo lechoso que fluye lentamente de la herida del árbol. El látex contiene 30 a 36% del hidrocarburo del caucho, 0.30-0.7% de cenizas, 1-2% de proteínas, 2% de resina y 0.5 de quebrachitol (es el éter monoetílico del inositol, el cual es uno de los isómeros estructurales del hexahidroxíciclohexano, el cual ayuda en la preservación del latex). La composición del látex varía en las distintas partes del árbol; generalmente el porcentaje de caucho (hidrocarburo) decrece del tronco a las ramas y hojas. La época del año afecta a la composición del látex, así como el tipo de suelo y la línea o casta del árbol. El caucho es producido en el protoplasma por reacciones bioquímicas de polimerización catalizadas por enzimas.



**Fig.5.2 Recolección del látex**

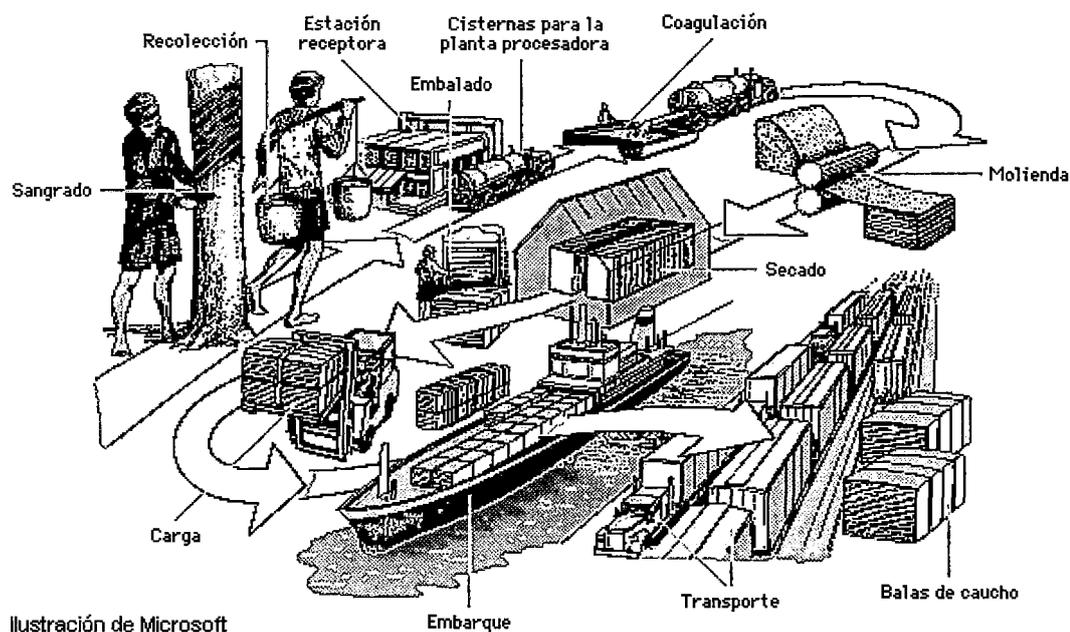
Fuente: Microsoft Encarta - Biblioteca de Consulta 2007

El látex fresco es transformado en caucho seco tan pronto como sea posible después de la recolección. Primeramente, se cuela por un tamiz de lámina perforada para eliminar partículas de hojas y corteza. En seguida se diluye de su concentración de 30-35% de caucho a un título aproximado de 12%. Algunas plantaciones usan un hidrómetro especial llamado Metralac, que determina el contenido sólido del látex sin realizar el ensayo por evaporación. Después de la dilución, se deja el látex en reposo un corto tiempo para que las materias no separadas por el tamiz (arena y cieno) se sedimenten. Entonces está dispuesto para la coagulación.

El ácido fórmico está considerado como el mejor de los coagulantes para el caucho natural, pero el ácido acético se uso también mucho. Otros ácidos, el alumbre ordinario y el alumbre de amonio han sido usados como coagulantes. La cantidad de ácido requerida, depende del estado de los árboles y de las condiciones climáticas. Los árboles jóvenes dan un látex inestable y durante el sangrado ha de añadirse al mismo algo de amoníaco para asegurar su estabilidad hasta su manufactura. Este amoníaco ha de tomarse en cuenta al determinar la cantidad de ácido necesario. El látex de árboles grandes, que no ha recibido amoníaco, necesita 40ml de ácido fórmico (90%) por cada 100 litros de látex (con 12% de sólidos). El ácido de 90% se diluye en agua hasta una concentración de 4% y se mezcla muy bien con el látex. El volumen de ácido debe controlarse cuidadosamente, pues el exceso impide la coagulación. En intervalo de pH de 5.05 a 4.77 es el punto en que se efectúa la coagulación del caucho.

#### **D) Desarrollo de los procesos de producción;**

En 1834, el químico alemán Friedrich Ludersdorf y el químico estadounidense Nathaniel Hayward descubrieron que si le añadían azufre a la goma de caucho, reducían y eliminaban la pegajosidad de los artículos de caucho. En 1839, el inventor estadounidense Charles Goodyear, basándose en las averiguaciones de los químicos anteriores, descubrió que cociendo caucho con azufre desaparecían las propiedades no deseables del caucho, en un proceso denominado vulcanización. El caucho vulcanizado tiene más fuerza, elasticidad y mayor resistencia a los cambios de temperatura que el no vulcanizado; además es impermeable a los gases y resistente a la abrasión, acción química, calor y electricidad. También posee un alto coeficiente de rozamiento en superficies secas y un bajo coeficiente de rozamiento en superficies mojadas por agua.



**Fig. 5.3 Producción del caucho**

Fuente: Microsoft Encarta - Biblioteca de Consulta 2007

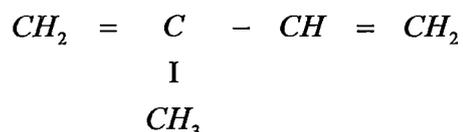
### 5.1.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

El caucho bruto en estado natural es un hidrocarburo blanco o incoloro. El compuesto de caucho más simple es el isopreno o 2-metilbutadieno, cuya fórmula química es  $C_5H_8$ . A la temperatura del aire líquido, alrededor de  $-195^{\circ}C$ , el caucho puro es un sólido duro y transparente. De  $0$  a  $10^{\circ}C$  es frágil y opaco, y por encima de  $20^{\circ}C$  se vuelve blando, flexible y translúcido. Al amasarlo mecánicamente, o al calentarlo por encima de  $50^{\circ}C$ , el caucho adquiere una textura de plástico pegajoso. A temperaturas de  $200^{\circ}C$  o superiores se descompone.-

El caucho puro es insoluble en agua, álcali o ácidos débiles, y soluble en benceno, petróleo, hidrocarburos clorados y bisulfuro de carbono. Con agentes oxidantes químicos se oxida rápidamente, pero con el oxígeno de la atmósfera lo hace lentamente.

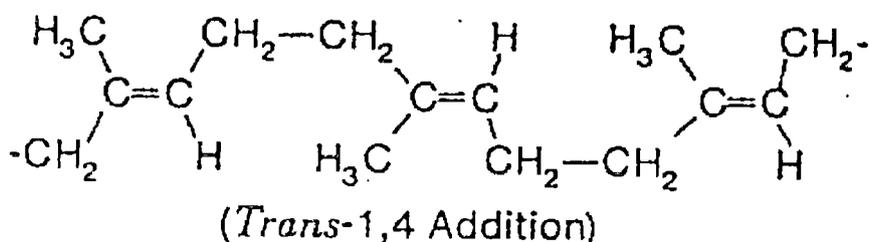
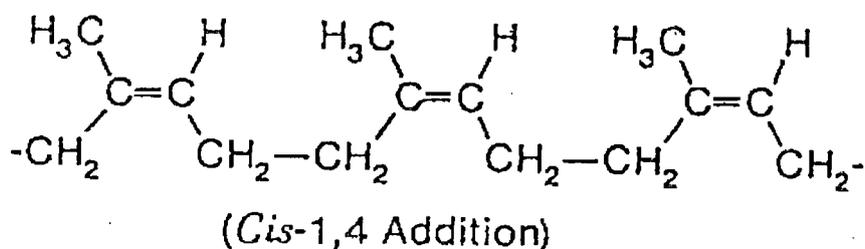
### A) Estructura Química Del Caucho Natural

La molécula básica del caucho natural es el isopreno, o sea el  $C_5H_8$ , cuya fórmula desarrollada sería:



Un polímero del isopreno sería la unión de dos o más moléculas del mismo, se entiende por polimerización la unión de dos o más moléculas de idéntica composición química que dan como resultado cuerpos que, manteniendo la misma composición química básica, tienen diferentes propiedades físicas.

La diferencia esencial entre el caucho y la gutapercha, no estriba más que en la posición de las moléculas en el espacio, que adoptan una posición **trans** en el caucho y **cis** en la gutapercha. La fórmula desarrollada de estos polímeros, es la siguiente:



#### **5.1.4 CARACTERÍSTICAS DEL CAUCHO**

A pesar de que es muy difícil establecer un parangón entre las características o propiedades químicas de un caucho y sus propiedades una vez vulcanizado, indicaremos los métodos para determinar estas características en el de plantación.

Las determinaciones que interesan en este caucho son: humedad, materias minerales, materias solubles en acetona y materiales albuminoideas.

##### **A) Humedad.-**

Para la determinación de la humedad, se toma una muestra de 2 a 5 gramos de caucho a estudiar, se corta en pequeñas porciones y se reduce a una hoja fina, haciendo pasar a través de los rodillos fríos, fuertemente cerrados, de un cilindro mezclado. Esta muestra así obtenida, se introduce en un desecador provisto de ácido sulfúrico y se deseca en vacío hasta peso constante. La diferencia entre el peso inicial y el peso final, constituirá la humedad. Este valor, multiplicado por 50 o por 20, según el peso de la muestra, nos dará el porcentaje de humedad del caucho analizado.

##### **B) Materias Minerales.-**

Para determinar las materias minerales, se parte de una muestra de 2 a 5 gramos del caucho objeto del análisis, que se introduce en un crisol tapado que se calienta lentamente, para evitar una combustión excesivamente enérgica en los primeros momentos de la operación. A tal objeto, se puede calentar este objeto a través de una plancha de amianto. Cuando los desprendimientos gaseosos producidos por la descomposición del caucho se han efectuado totalmente, se coloca el crisol sobre un triángulo de terracota y se le aplica la llama intensa de un Bunsen, hasta conseguir una calcinación total y el peso constante de las cenizas. Se enfría en un desecador y se pesa. El resultado, multiplicado por 50 o por 20,

nos dará el porcentaje de cenizas que, en un caucho de plantación, acostumbra ser inferior al 0.5%, si bien existen casos en que llega hasta a 1.5%.

### **C) Materias solubles en Acetona.-**

Las materias solubles en acetona que acompañan al caucho, son principalmente ácidos grasos libres, líquidos o sólidos, éteres de ácidos y ácidos solubles en el agua. Este conjunto suele designarse como "Resinas de Caucho".

Para efectuar esta determinación, se emplean los aparatos Soxhlet, Knofler, el aparato de la Research Association of British Rubber Manufacturers, etc.

El aparato Soxhlet consta de tres piezas superpuestas. La inferior es un balón de fondo redondo, de capacidad variable, siendo la más corriente para el análisis de goma de 125ml. Este balón está unido al cuerpo central, constituido por un depósito cerrado en su parte inferior, pero provisto de un tubo que comunica el conjunto inferior de enlaces con el matraz, con la parte superior del recipiente central, de forma que los gases de destilación procedentes del matraz inferior, pueden pasar directamente al cuerpo superior. Además tienen un tubo en forma de sifón, el cual provoca la salida total del líquido depositado en este cuerpo cuando su nivel alcanza una altura deseada. En el interior de este cuerpo de aparato, se coloca un cartucho de pasta de papel de filtro de forma especial, que debe contener la sustancia cuya extracción se desea. El cuerpo superior está constituido por un refrigerante a reflujo unido a la parte superior del cuerpo central.

El mecanismo de trabajo de este aparato es el siguiente:

Se pone en la parte central y en el interior del cartucho mencionado anteriormente, la sustancia cuya extracción se va a efectuar mediante el uso de disolventes. Se coloca en el interior del matraz el disolvente que ha de emplearse y se une el cuerpo central con el matraz y el refrigerante. Se da el paso de agua a este último y se calienta el interior del matraz con calor graduable. El disolvente se evapora y, pasando por el conjunto directo, llega al refrigerante de reflujo, donde

se condensa, cayendo en forma líquida sobre el producto cuya extracción se efectúa. Cuando la cantidad de disolvente condensado en el cuerpo central llega a determinada altura, se ceba el tubo sifón, vaciándose totalmente el cuerpo central del disolvente, que pasa al matraz, arrastrando todas aquellas sustancias que ha podido solubilizar en el tiempo que ha durado el contacto.

Este produce un enfriamiento momentáneo del matraz, cesando de hervir el disolvente, pero rápidamente vuelve alcanzar su temperatura crítica y se evapora nuevamente, repitiéndose el ciclo expuesto. Como es natural, las sustancias disueltas por el líquido y arrastradas al matraz inferior, quedan depositadas allí, efectuando constantemente la nueva extracción con disolvente puro.

Al final de la operación, se supone que no conserva el cuerpo objeto de la investigación, ninguna cantidad apreciable de sustancias solubles en el disolvente empleado.

Se opera generalmente sobre una muestra de 2 a 5 gramos, cortándola en pequeñas porciones y reduciéndolas a hojas finísimas mediante su paso a través de los cilindros cerrados de un mezclador. Se coloca esta muestra en el cartucho especial del aparato, el cual se ha sometido previamente a una extracción acetónica. Es corriente la aglomeración de la muestra durante el proceso de extracción acetónica, dificultando el total agotamiento de las sustancias solubles, para evitar lo cual se acostumbra colocar la muestra preparada para la extracción acetónica sobre una tela previamente sometida a un lavado con acetona, y se enrolla en forma de cilindro antes de introducirla en el cartucho del Soxhlet. Se cierra el aparato por medio de un tapón atravesado por el refrigerante y se coloca el matraz, que tendrá una cantidad de acetona aproximadamente igual a 100ml, que llenara como la mitad del frasco de referencia.

Una vez preparado el aparato en estas condiciones, se calienta preferentemente en un hornillo eléctrico blindado, a fin de provocar la ebullición de la acetona, la cual, al condensarse con el refrigerante superior, baña la muestra que se analiza, llenando el recipiente que la contiene hasta cebar el sifón de que

esta provisto, provocando el vaciado automático de la acetona que ha ido disolviendo las resinas del caucho.

El sifón de vaciado del cuerpo de Soxhlet, tiene que funcionar cada seis u ocho minutos y la duración total de la operación debe ser de ocho horas, para asegurar la completa extracción que se pretende.

Cuando la extracción ha terminado, se desmonta el aparato, destilando la acetona y colocando el matraz en una estufa graduada a 70°, hasta obtener un peso constante. El aumento de peso del frasco da la cantidad de materias solubles en acetona.

El porcentaje se determina según fórmula:

$$\text{Extracto Acetónico} = \frac{\text{Peso de Extracto} \times 100}{\text{Peso de la Muestra}}$$

Los componentes del extracto acetónico pueden ser: resinas de caucho, azufre libre, aceites minerales y sales, y algún vestigio de antioxidante y acelerante soluble en acetona, así como algunos productos de descomposición y parte de sustancias bituminosas y aceites vulcanizados.

Según Weber, cuando el extracto acetónico es de color claro, automáticamente elimina la posibilidad de que concurren en este extracto el aceite de resina, el aceite mineral, las breas minerales, las de pino y los alquitranes. Cuando el extracto es oscuro, poniéndose de manifiesto la presencia de aceites minerales por la fluorescencia que comunica al extracto acetónico, sobre todo en el caso de que esta se observe a los rayos ultravioleta.

Si se quiere determinar el índice ácido del extracto acetónico, se disuelve el residuo contenido en el frasco en alcohol caliente. Se titula el ácido con una solución alcohólica decinormal de potasa, usando como indicador la fenolftaleína.

Se toma como índice de ácido el número de miligramos de potasa necesaria para neutralizar la solución de extracto acetónico de 100 gramos de caucho.

#### **D) Materias Albuminoideas.-**

El método más sencillo consiste en determinar el nitrógeno total y deducir aproximadamente la proporción de materia albuminoidea que corresponde a este nitrógeno.

Se opera sobre una muestra de unos 2 gramos. Esta muestra preparada en la forma indicada en los análisis anteriores, se coloca en un balón Kjeldahl, donde se introducen 20ml de una mezcla compuesta de iguales volúmenes de ácido sulfúrico concentrado y ácido sulfúrico fumante.

Se le añade también 0.1 gramos de óxido de mercurio. Se calienta suavemente al principio y luego cada vez más hasta que, por ebullición, se obtiene un líquido claro. Se deja enfriar y se añaden 100ml de agua y después 80ml de una solución de sulfuro de sodio, al objeto de precipitar el mercurio. Se coloca sobre el balón un tubo en codo al objeto de conducir el amoniaco expulsado hasta una solución de 50ml de ácido sulfúrico decinormal. Se destila hasta que se hace pasar aproximadamente 10ml del contenido del frasco y se titula el exceso de ácido contenido en el vaso con una solución de sosas decinormal, utilizando como indicador el anaranjado de metilo.

Si se designa por C el número de mililitros de ácido sulfúrico decinormal absorbidos para la neutralización del amoniaco y por p el paso de la mezcladora de caucho, el contenido de nitrógeno vendrá dado por la formula:

$$N = 0.14 C/p$$

Y como el contenido de nitrógeno de las materias albuminoideas es de 15 a un 18%, multiplicando el porcentaje de nitrógeno obtenido por 6.25, se obtendrá el valor aproximado de la cantidad de materia albuminoidea contenida en el caucho estudiado.

La determinación de las proteínas del caucho es de la máxima importancia en razón de la influencia que dichas materias ejercen sobre sus propiedades dieléctricas.

#### **E) Contenido de Azufre.-**

En el caucho vulcanizado, puede existir el azufre en tres estados diferentes:

- Azufre libre
- Azufre combinado
- Azufre procedente de las cargas minerales

En el azufre combinado con el caucho, debemos incluir el procedente de los acelerantes y sus residuos, para lo cual se pueden determinar, deduciendo del azufre total, el azufre que contienen las cargas minerales y el azufre libre.

#### **a) Determinación del Azufre libre.-**

Para determinar el azufre libre, se añaden al extracto acetónico seco, 30ml de ácido nítrico concentrado. Se calienta en un baño de María, cubriendo previamente la boca del Matraz con un cristal de reloj. Después de una hora se le añaden cuidadosamente 2 gramos de clorato potásico, continuando la digestión en el baño de María otra hora, pasada la cual, se evapora a sequedad. Se vuelve a disolver el residuo con 20ml de ácido clorhídrico concentrado y se evapora nuevamente a sequedad. Se repite la disolución nuevamente con 250ml de agua destilada, acidificando con ácido clorhídrico concentrado y haciéndolo hervir en recipiente cerrado.

La determinación del azufre contenido en esta solución se hace mediante la adición en caliente de solución de cloruro de bario, hasta ligero exceso. Se continúa calentando durante breves momentos para granular un poco de precipitado y se enfría. El precipitado así obtenido se pasa a un embudo provisto de un filtro de amoníaco o papel cuyo peso de cenizas es conocido. Se deseca en

la estufa, se calcina y se pesa. El azufre se calcula en razón del sulfato de bario obtenido.

El procedimiento Para la determinación del azufre libre, es el siguiente:

En el matraz que contiene el extracto acetónico desecado, se le añaden 10ml de una mezcla de óxido de cinc y ácido nítrico y de 2 a 3ml de bromo, cubriendo la boca del matraz con un cristal de reloj. Después de calentado suavemente, se le añaden 10ml de ácido nítrico fumante, teniéndolo al calor hasta que todo bromo es expulsado. Si se quedan pequeñas cantidades de materia orgánica, se le añaden con gran precaución algunos cristales de clorato potásico, evaporando la solución a sequedad. Esta solución se repite hasta que el carbón ha desaparecido y la solución aparece clara o ligeramente amarillenta. Se filtra a través de amianto y se evapora a sequedad. Se eleva entonces la temperatura hasta que se descompongan todos los nitratos, desapareciendo los vapores de oxido de nitrógeno, producto de la descomposición.

Se disuelve repetidas veces el precipitado con ácido clorhídrico concentrado, evaporando a sequedad. El objeto de esta operación es conseguir la eliminación total de los óxidos de nitrógeno. Una vez obtenido esto, se disuelve el contenido en 50ml de una solución de ácido clorhídrico al 1:6, calentando suavemente esta mezcla hasta su completa disolución. Se filtra y se diluye el total a 300ml, haciendo pasar el agua de disolución por el filtro a fin de lavarlo. Después se le añade 10ml de una solución de concentrado de ácido pícrico y se precipita con una solución caliente al 10% de cloruro de bario. Se deja en reposo durante 24 horas y se filtra. Se lava suavemente con agua caliente, hasta que el color del líquido filtrado sea transparente. Se seca el precipitado y se calcina pasándolo después de enfriado. El porcentaje de azufre se determina aplicando la siguiente formula:

$$\% \text{ de Azufre contenido en el extracto} = \frac{\text{Peso de Sulfato de Bario} \times 0.1373 \times 100}{\text{Peso de la Muestra}}$$

**b) Azufre Total.-**

El método recomendado, es el siguiente: Se colocan 0.5 gramos de goma blanda y 2 gramos de ebonita, en un erlenmeyer de 500ml. Se le añaden 10ml de una solución de óxido de cinc y ácido nítrico (200gr de óxido de cinc 01ml de ácido nítrico, densidad 1.42). Se le agita para que se mezcle bien el contenido y se deja durante una hora. Se le añaden 15ml de ácido nítrico fumante. La reacción que se produce es fuertemente exotérmica, por lo que conviene se efectúe teniendo el erlenmeyer en agua fría o enfriándolo en agua corriente. Cuando se ha efectuado la disolución del caucho, se le añaden 5ml de solución saturada de agua de bromo y se evapora lentamente consistencia de jarabe. Si se aprecia la presencia de materia orgánica, se le añaden unos mililitros de ácido nítrico fumante y unos cristales de clorato potásico, evaporando a sequedad. Esta operación debe repetirse hasta que desaparezca el color o quede de un tono amarillo claro. La adición de clorato potásico debe ser hecha con mucha precaución. Se evapora la mezcla a sequedad y previo enfriamiento, se le añaden 10ml de ácido clorhídrico concentrado (densidad 1.16), repitiendo las operaciones a sequedad y adiciones de ácido clorhídrico concentrado hasta que desaparezca totalmente la presencia de vapores de óxido de nitrógeno. Finalmente, se enfría el residuo seco y se le añaden 50ml de solución de ácido clorhídrico, al 1:6, calentando la mezcla hasta obtener una solución lo más completa posible. Si, eventualmente, la goma contenía alguna proporción de sulfato de bario o de otras sales de bario, estas pueden haberse precipitado, dando como consecuencia una pérdida de azufre. La solución se filtra y se lava el filtro con agua caliente, hasta completar 300ml. Se le añaden 10ml de una solución saturada de ácido pícrico y después se precipita con una solución al 10% de cloruro de bario, dejándolo en contacto durante 24 horas.

El azufre total se determina mediante la formula:

$$\% \text{ de Azufre contenido en el extracto} = \frac{\text{Peso de Sulfato de Bario} \times 0.1373 \times 100}{\text{Peso de la Muestra}}$$

#### F) Determinación del Carbón.-

Se toman 0.5 gramos de la muestra y se tratan con acetona y cloroformo durante 8 horas. La proporción de la mezcla es la siguiente: 68% de cloroformo y 32% de acetona en volumen. Una vez terminada esta operación, se traslada el extracto a su matraz y se pone al baño María para separar los disolventes. Se le añade al extracto unos mililitros de ácido nítrico y se calienta al baño María hasta que cesa la producción de gases, empleándose en esta operación aproximadamente una hora. Se filtra el líquido en un filtro Gooch, procurando dejar en el matraz la máxima cantidad de materia insoluble. Esta filtración se ayuda con aplicación de vacío y se lava la materia insoluble con ácido nítrico caliente. Se lava a continuación con una mezcla de acetona y cloroformo, en partes iguales, hasta que el líquido de filtración no de coloración alguna. Las sustancias insolubles se mezclan con 30ml de hidróxido de sodio al 25% y se calienta al baño María treinta minutos. Este tratamiento alcalino no es necesario, si sabemos con exactitud que no existen silicatos en las mezclas. Después de diluir a 60ml con agua destilada caliente, se filtra y lava con una solución al 15% de hidróxido sódico. Se trata el residuo con cuatro veces aproximadamente su volumen de ácido nítrico caliente, después se neutraliza con amoníaco y se prueba la presencia de plomo con una solución de cromato sódico, debiendo continuarse este tratamiento hasta que desaparezcan las trazas de plomo. Se saca el crisol y se seca en baño de aire durante una hora y media a 110°, se enfría y se pesa. Se calcina a continuación el carbón hasta el rojo cereza, se enfría y se vuelve a pesar.

La diferencia de pesos representa aproximadamente el 105% del carbón original de la mezcla en forma de negro de lámpara o negro de gas.

Siendo A el peso de crisol con carbón, y B el peso del crisol después de la ignición:

$$\text{Carbón Libre} = \frac{A - B}{1.05 \times \text{Peso de la muestra}} \times 100$$

### **G) Determinación del extracto con Potasa Alcohólica**

Para la determinación del extracto alcohólico, se utiliza una muestra en la que se ha efectuado y a el extracto acetónico y clorofórmico. Dicha muestra se pone con 50ml de benceno en un erlenmeyer y se deja en contacto un tiempo no inferior a doce horas. Después se conecta a un refrigerante de reflujo y se hace hervir durante cuatro horas con 50ml de potasa alcohólica (aproximadamente 0.5 normal). Después se filtra y lava con alcohol caliente y luego con agua también caliente. El producto filtrado y los líquidos de lavado, se evaporan a sequedad. El residuo se re-disuelve en 100ml de agua y se traslada a un embudo de separación acidificándolo con ácido sulfúrico diluido. Se agita fuertemente y se decanta el ácido, repitiendo la operación hasta que el extracto no se colore.

El extracto así obtenido se lava con agua y se evapora a sequedad, desecándolo a 100° y pesándolo a continuación.

Se añaden al frasco que contienen el extracto seco, 25ml de solución normal de potasa alcohólica y se le pone un condensador de reflujo, haciéndolo hervir durante dos horas, evaporando después a sequedad. Se le añaden a continuación pequeñas porciones de agua para trasladar este extracto seco a un embudo de separación, completando un total de 50ml. Adicionándole entonces 25ml de éter etílico, se agita fuertemente a fin de disolver las partes solubles en éter y, después de dejarlo en reposo unos minutos, se extrae el éter repitiendo la operación las veces necesarias para que la solución etérea sea incolora. Reunidas las soluciones alcohólicas, se lavan repetidamente con la mitad de su volumen de agua, hasta que esta agua de lavado no indica alcalinidad al papel de tornasol. Después se destila el éter añadiendo el extracto seco unos mililitros de acetona, al objeto de extraer el agua. Finalmente, se destilan los residuos de éter y acetona.

El residuo de la masa in saponificable se seca a la estufa a 90° durante una hora, se enfría al aire y se pesa.

#### **H) Determinación de las Parafinas.-**

El producto in saponificable obtenido del extracto de potasa alcohólica, se coloca en un matraz provisto de un refrigerante de reflujo con 15ml de acetona y se calienta a ebullición durante 2 horas, pasada las cuales se enfría valiéndose de una mezcla frigorífica (hielo y sal) manteniéndola de esta forma durante 2 horas.

La cera aparece en forma sólida. Se filtra a través de un poco de algodón en embudo de vacío, lavando la cera sólida con unos mililitros de acetona fría. Se disuelve la cera con éter, lavando repetidas veces el algodón filtro. Se destila a continuación el éter en baño María hasta peso constante.

Para determinar la cantidad de cera que se ha podido solidificar en el tratamiento acetónico anterior, se coloca en un frasco de reflujo la cera determinada anteriormente, se le añaden 30cm<sup>3</sup> de acetona y se mantiene en ebullición durante una hora. Se enfría a continuación en una mezcla frigorífica igual ala anteriormente citada y una cantidad de esta acetona igual ala usada en el tratamiento de las materias insaponificables, se coloca en la cápsula de Petri. Se evapora la acetona hasta peso constante y se pesa. La diferencia entre este peso y la tara de la cápsula, nos dará la cantidad de cera que hay que añadir al total obtenido en la primera determinación.

#### **I) Determinación de la Materias Saponificables.-**

La solución acuosa obtenida en la operación del extracto de potasa alcohólica, contendrá las sustancias saponificables, para cuya determinación se acidifica en un embudo de separación con ácido sulfúrico diluido y se agota con éter.

Las porciones de éter obtenidas, se recogen entre otro embudo de separación y se lavan con agua hasta que queda libre el ácido y se trasladan a un erlenmeyer que contengan cuentas de cristal. El éter se evapora y el residuo se seca en una estufa a 70° hasta peso constante. El residuo contiene sustancias

como resinas y ácidos grasos. Si en las aguas residuales obtenidas se notaran partículas sólidas en suspensión, indicarían que la mezcla de caucho probablemente contendrá derivados de celulosa.

Se neutraliza el líquido con amoníaco, se evapora y se seca. El residuo es tratado con 10ml de óxido cúprico amoniacal, manteniéndolo en un vaso cubierto durante 12 horas y agitándolo de vez en cuando. Después de añadir ácido clorhídrico y filtrado, la celulosa se precipita con ácido sulfúrico diluido y se filtra, se seca y se pesa. La solución de óxido cúprico amoniacal se obtendrá disolviendo 50 gramos de sulfato de cobre en 100ml de agua, añadiendo pequeñas porciones de amoníaco hasta que no precipite más óxido cúprico. Este precipitado se separa de la solución mediante un filtro de vacío. El precipitado se traslada a un frasco, bastando añadirle un 20% de solución amoniacal para que se disuelva completamente. La conservación de esta solución es difícil; no obstante alcanza las tres semanas en lugar oscuro.

#### **J) Determinación de los Ácidos Resínicos y Ácidos Grasos.-**

Para efectuar la determinación de los ácidos resínicos, Parri estima que se necesitan 2 gramos aproximadamente de mezcla de estos ácidos, indicando la forma de realizarlo, que es la siguiente:

Se disuelven los ácidos resínicos en 20ml de alcohol de 95° y se le añaden unas gotas de indicador de fenolftaleína y la cantidad necesaria de óxido sódico, para que la mezcla quede débilmente alcalina. Se calienta durante unos minutos y, después de enfriarla, se traslada a una probeta graduada de 100ml con éter y se le añaden 2 gramos de nitrato de plata pulverizado, agitando energicamente esta mezcla durante 15 minutos, al objeto de convertir los ácidos en sales de plata.

Después que, por reposo, se han depositado, se extraen 50ml de solución transparente con el contenido de sales de plata de los ácidos resínicos y se trasladan con una pipeta a una segunda probeta, también de 100ml.

Se añaden 20ml de ácido clorhídrico diluido y se agita. Se extrae el éter lavado, y se agita la solución acuosa con nueva cantidad de éter. Todos los extractos se unen y se lavan con agua para extraerles el ácido y se destila el éter. El residuo, que consiste en ácidos resínicos, se seca a 110 – 115°C hasta peso constante y se pesa.

#### K) Proporción de Caucho Vulcanizado.-

No existe ningún método general para efectuar esta determinación, pero se puede obtener por diferencia, aplicando la siguiente formula:

$$\% \text{ de caucho} = 100 - \% \text{ de materia mineral y carbón} - \% \text{ de S libre} - \% \text{ S}$$

El azufre combinado con caucho viene determinado por la siguiente formula:

$$\% \text{ de S combinado con Caucho} = \% \text{ S total} - \% \text{ S combinado con materias}$$

El coeficiente de vulcanización viene dado por la siguiente formula:

$$C = \frac{\% \text{ de azufre de Vulcanización} \times 100}{100 \text{ de Caucho}}$$

## 5.2.- TIPOS DE CAUCHO

La principal características de las mezclas de caucho que se señala al especificar las cualidades de la misma, es su fuerza de tensión o carga a la rotura, con su complemento de alargamiento a la rotura. Estas expresiones dan en sí una idea de la calidad de la mezcla, aunque es por todos sabido que ningún artículo de caucho se hace trabajar a límites próximos a los de carga de rotura y alargamiento a la rotura; por lo tanto, es muy conveniente, cuando se quiera estudiar el comportamiento de una mezcla, obtener el valor de los módulos de la misma, o sea, la fuerza necesaria para provocar en la mezcla una deformación

dada. El módulo es, en realidad, una indicación de la rigidez: un alto módulo indica un material rígido, y un módulo bajo, indica siempre una mezcla blanda.

En 1956 fue sugerido por Nauton y publicado por American Society for Testing Material, D-1418-56-T, en "Tentative Recomendad Practice of Nomenclatura for Synthetic Elastomers and Latices" la siguiente nomenclatura de cauchos sintéticos:

- BR Cauchos butadienos
- IR Cauchos sintéticos de isopreno
- CR Cauchos cloroprénicos
- NR Cauchos naturales de isopreno
- ABR Cauchos de acrílo-butadieno
- IIR Cauchos de isopreno – isobutileno
- NBR Cauchos de nitrilo – butadieno
- NCR Cauchos de nitrilo – cloroprénicos
- PBR Cauchos de piridina – butadieno
- SBR Cauchos de butadieno – estireno
- SCR Cauchos de cloropreno – estireno
- SIR Cauchos de isopreno – estireno

### **5.2.1 CAUCHO BUTADIENO**

Posiblemente el butadieno es el más importante de los componentes elatoméricos de la actualidad, ya que no sólo constituye por sí mismo un elastómero, sino que forma parte de los principales elastómeros que en la actualidad se conocen y que son de máximo consumo. Desde el SBR, o sea, el copolímero de butadieno – estireno, hasta los copolímeros de butadieno acrilonitrilo, nos encontramos con el butadieno pertenece a la mayor parte de los copolímeros elastoméricos que se producen en el mundo entero.

En la actualidad, el butadieno se obtiene por tres caminos diferentes y a partir de tres materias primas diferentes, que son:

1º El petróleo

2º El alcohol

3º El acetileno

El butadieno a partir del petróleo, se puede obtener:

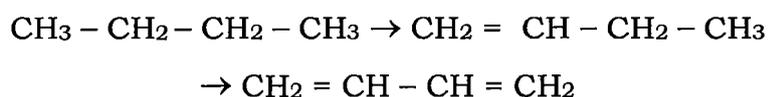
1º Por cracking de ciertas fracciones del mismo que permiten obtener en buenas condiciones un 3% de butadieno, entre otras fracciones económicamente interesantes.

2º Por deshidrogenación del butano, que, pasando por la fase intermedia de butano, permite llegar al butadieno, y:

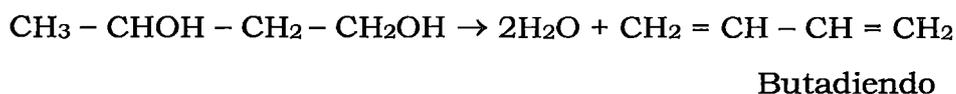
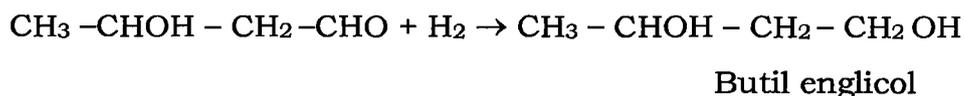
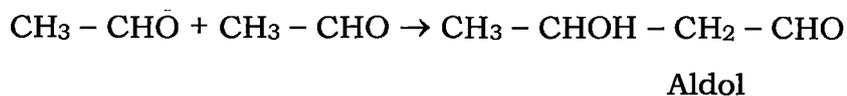
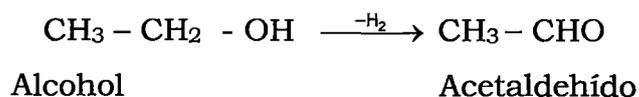
3º Por deshidrogenación de los butenos extraídos del gas de las refinerías de petróleo.

Para la obtención de butadieno por deshidrogenación del butano, se emplea solamente una pequeña porción del gas natural procedente del petróleo. El resto se emplea como combustible.

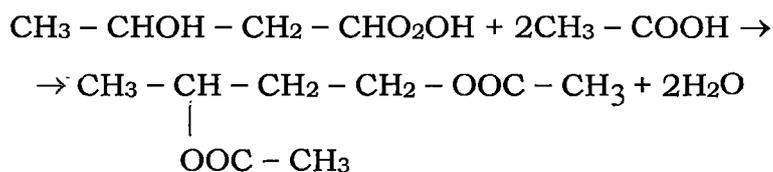
La reacción de deshidrogenación se produce según las fases siguientes:



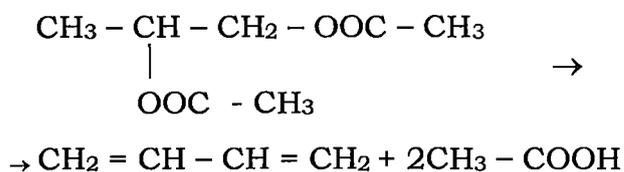
Para la obtención del butadieno a partir del alcohol, se le hace pasar por las siguientes fases:



Siguiendo el método indirecto, el butilenglicol se trata por ácido acético según la siguiente reacción:



Este acetato purificado se pasa por un horno de catálisis, donde, por pirólisis a 500 – 520°C se transforma casi cuantitativamente en butadieno, regenerándose el ácido acético según esta reacción:



El butadieno tiene una pureza de 98-99%.

### 5.2.2 CAUCHO ESTIRENO

El estireno se obtiene por deshidrogenación catalítica del etilbenceno a presión normal y a 600°C en presencia de vapor de agua, que le sirve de vehículo molecular y de transporte de calor.



Pero tienen lugar otras reacciones secundarias de poca importancia, que permiten encontrar en el gas residual:

$\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

El agua tiene también la función de regeneración del catalizador, pues a la elevada temperatura de operación, reacciona con el carbono depositado sobre el catalizador, dando  $\text{CO}$ .

El catalizador está formado por una mezcla de 82% de óxido de cinc con óxido de magnesio, de aluminio y de calcio, activados por pequeñas cantidades de cromato potásico y de hidróxido potásico.

El estireno se separa por destilación fraccionada y la columna de destilación debe ser muy precisa, pues el punto de ebullición del estireno sólo difiere en 8°C a la del etilbenceno. El calor se aporta al conjunto por vapor sobrecalentado.

#### ➤ **Cauchos SBR:**

Este tipo de elastómero fue denominado GR-S en los Estados Unidos debido a las necesidades de guerra y de unificar la nomenclatura de estos tipos de caucho sintético.

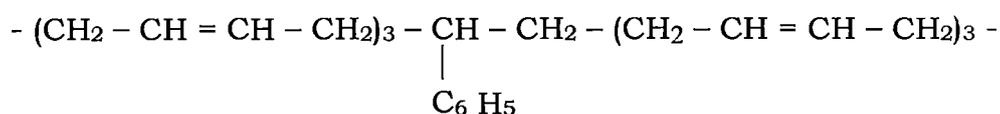
El SBR es un copolímero de butadieno- estireno en la proporción del 23,5% de estireno por 76,5% de butadieno.

El objeto de esta copolimerización era tratar de obtener un elastómero que, reuniendo las condiciones de elasticidad del butadieno, tuviera una mayor cohesión que lo hiciera utilizable para las fabricaciones en las cuales se exige un mínimo de propiedades físicas, tales como, por ejemplo, los neumáticos.

La producción de este elastómero en 1942 fue de 3.721 TON, aumentando progresivamente hasta 1.731.000 TON. Que se obtuvieron en 1960, y desde entonces la gran variedad de tipos y mejoras han hecho de este producto un sustituto ideal del **caucho natural**, y de un precio variable del 10 al 35% más económico según oscilaciones del precio de caucho natural.

### **ESTRUCTURA DEL SBR;**

Aunque existen diferencia en la estructura molecular, puede considerarse la unidad estructural del SBR de la siguiente manera:



Esta distribución molecular en cadena lineal es la teórica, ya que en la práctica se forman pequeñas ramificaciones que dan lugar a variaciones en el peso molecular del polímero.

Las diferencias entre el SBR y el caucho natural, pueden sintetizarse en el siguiente cuadro:

**TABLA Nº 5.1 Diferencias entre el SBR y el caucho natural**

<b>CAUCHO SBR</b>	<b>CAUCHO NATURAL</b>
Variabilidad .....	Ligeramente superior.
Malaxado y masticación (trabajo en el cilindro)	Más dificultoso; menos factibilidad en la rotura del nervio.
Cohesión .....	Más fuerza de cohesión que el caucho natural.
Proceso (mezcla con las cargas y demás elementos de la composición) .....	Más dificultoso, mayor nervio.
Pegajosidad.....	Mucho menor.
Vulcanización .....	Más limitada
Escala de efectos de la vulcanización .....	Más estrecha. Necesita menos cantidad de azufre y mayor cantidad de acelerante.
Tensión de vulcanizado.....	Bastante inferior en mezclas poco cargadas. Se refuerza bien la mezcla vulcanizada con negros de humo, pero las mezclas resultan ligeramente inferiores. Con carga aumenta la fuerza de tensión. Necesita menos cantidad de azufre. Con negro de humo, se acerca más al caucho natural.
Elongación o alargamiento .....	Generalmente inferior.
Resiliencia .....	Inferior.
Propiedades dinámicas .....	Rigidez superior para equivalente rigidez estática.
Resistente a Calor	Superior en algunos aspectos. Demuestra un endurecimiento progresivo. El reblandecimiento sólo tiene lugar en determinadas condiciones de envejecimiento.
Resistente a luz – ozono	Inferior, menos resistente que el caucho natural.

Resistente a abrasión	Similar.
Resistente a Corte y desgarro	Inferior, particularmente en caliente.
Resistentes a bajas temperaturas (periodos cortos)	Ligeramente inferior.
Resistentes a bajas temperaturas (periodos largos)	Superior (no cristaliza)
Resistente al Agua	Similar, pero depende ampliamente de las pequeñas diferencias en el polímero.
Adhesión a los tejidos .....	Inferior.
Adhesión a los metales .....	Ligeramente inferior.
Color	Precisa más cantidad de colorante que el caucho natural. Inferior en proporción de pigmentos.
Ebonitas .....	Similares, pero ligeramente más brillantes.
Esponja .....	Poros más limitado.

Fuente: The Vandervilt Company Ltda.

Las principales deficiencias que tienen lugar en el SBR pueden ser atribuidas en parte a una irregular disposición de cadenas, en las cuales las de bajo peso molecular persisten aún después de la vulcanización.

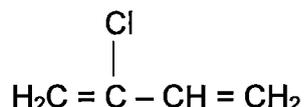
Asimismo, algunas deficiencias en las mezclas con SBR pueden atribuirse a la poca facilidad del SBR para cristalizar bajo esfuerzo, si bien es verdad que la mayor parte de estas deficiencias pueden ser eliminadas mediante cambios en las condiciones de polimerización, que tienden a reducir las ramificaciones, y llevando un máximo control sobre la distribución del peso molecular en el polímero.

La proporción de estireno en el polímero, también tiene un marcado efecto en las propiedades físicas, disminuyendo la resiliencia a medida que se va aumentando el porcentaje de estireno en el copolímero. También tiene mucha importancia la proporción de estireno contenido en el copolímero, ya que su contenido hace variar la resistencia del mismo a bajas temperaturas.

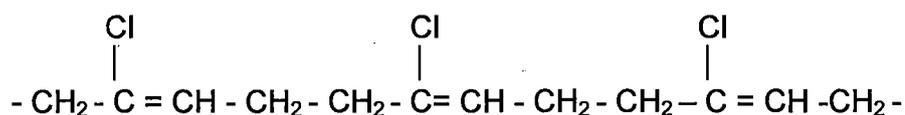
El comportamiento con respecto a la viscosidad Money, es para el SBR no masticado de 90 a 50, y para el masticado de 80 a 30 en iguales circunstancias. Con respecto al calor específico para el SBR sin vulcanizar, es de 0,454.

### 5.2.3 CAUCHO NEOPRENO

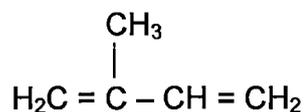
El primer caucho sintético obtenido en los Estados Unidos de índole comercial, fue el neopreno, nombre genérico que le dio E. I Du Pont de Nemours al 2-cloro 1-3 butadieno cuya fórmula es:



Y polimerizada,



Al monómero se le llama también cloropreno, por su analogía con el isopreno o metil-2 butadieno 1-3 de fórmula



Unidad básica del caucho natural.

En 1925 fue la fecha en que dieron cima los trabajos de Niewland y Carothers, pudiendo obtenerse un elastómero industrial que tenía propiedades

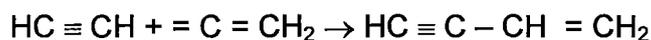
superiores al caucho natural en cuanto a resistencia al calor, agentes químicos, aceites, etc., aunque su precio fuera superior al de éste, cumpliendo así uno de los deseos de la industria.

En síntesis, la fabricación de cloropreno se basa en el paso del acetileno puro por un complejo formado con el cloruro cuproso y cloruro amónico, que se satura de aquél para dar después de diferentes reacciones: monovinilacetileno, tetrámero y divinilacetileno principalmente, dependiendo la proporción de cada uno de ellos de la forma de llevar la reacción, temperaturas, etc.

Esquemáticamente, las reacciones serían las siguientes:

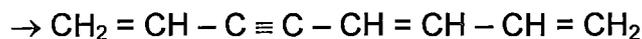
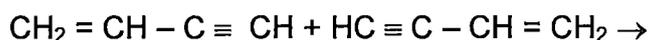


Que con otra molécula de acetileno:



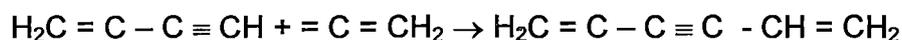
monovinilacetileno

Dos moléculas de monovinilacetileno pueden reaccionar, en ausencia de acetileno, lentamente, para dar el tetrámero:



En presencia de acetileno es, al parecer, posible que reaccione también una molécula de monovinilacetileno con una molécula de acetileno, para dar el isómero  $\text{C}_6\text{H}_6$ , reaccionando después dos de estas moléculas para dar el  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  como producto final.

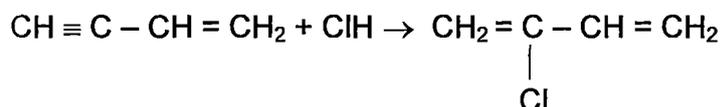
Esta reacción inmediata sería:



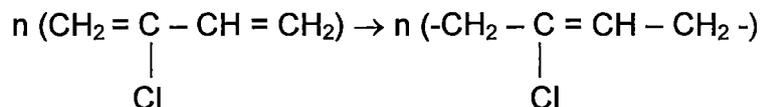
y el cuerpo formado es el divinilacetileno, que debe eliminarse totalmente antes de clorar el monovinilo para dar el cloropreno, porque fácilmente polimeriza dando resinas sintéticas.

Entre los peligros que entraña el divinilacetileno, hay el de absorber rápidamente el oxígeno del aire, y dar peróxidos de gran poder explosivo. El divinilacetileno polimeriza a temperaturas inferiores a 105°C y en atmósfera inerte, dando una masa dura que es insoluble a todos los disolventes conocidos.

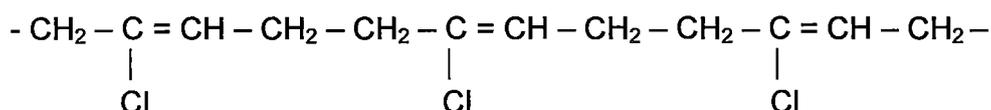
El monovinilacetileno se transforma en cloropreno por la simple fijación de una molécula de ácido clorhídrico seco, según este mecanismo:



monómero que polimeriza según el siguiente mecanismo:

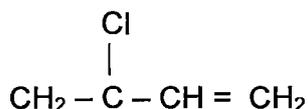


y la cadena resultante sería:

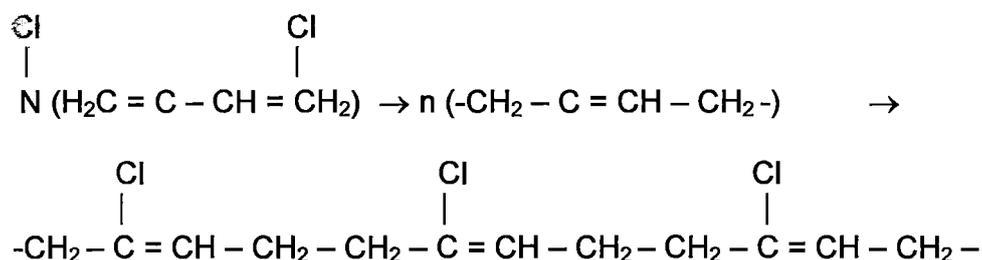


conocido por cloropreno o por sus nombres comerciales Neopreno, Perbunan C, etc.

#### **ELASTÓMEROS DE CLOROPRENO; (El cloropreno o 2 cloro 1-3 butadieno)**



Es un líquido incoloro de olor característico, que hierve a 59,4° C a presión normal y tiene una densidad de 0,958. Cuando se guarda el cloropreno en ausencia de luz a temperatura ambiente, el cloropreno se polimeriza completamente en diez días, dando lugar a una masa transparente y elástica, parecida al caucho puro vulcanizado blando. El elastómero tiene una fuerza de tensión de 140 kilogramos por centímetro cuadrado y un alargamiento a la rotura de 800%. El mecanismo de polimerización es como sigue:



Cuando la polimerización es completa, al polímero se le denomina  $\mu$ -policloropreno, y cuando la polimerización es sólo parcial, se obtienen un material plástico parecido al caucho natural sin vulcanizar, y se le designa con la denominación de  $\alpha$ -policloropreno. Al  $\alpha$ -policloropreno se le puede añadir cargas y puede ser trabajado en el cilindro mezclador para su incorporación como el caucho natural, y después puede ser convertido en  $\mu$ -policloropreno con sólo calentarlo y completar la polimerización. El  $\alpha$ -policloropreno constituye un elastómero puesto al mercado por E. I. Du Pont de Nemours bajo el nombre de neopreno, y fabricado por la Ig. G. Farbenfabriken Bayer bajo el nombre de Perbunan C, cuyas propiedades características son el dar vulcanizados semejantes a los del caucho natural con una mayor resistencia a los aceites disolventes, a la oxidación, al ozono, a la luz solar, a la flexión, al calor y a la llama.

La polimerización puede ser conseguida en masa o en emulsión y en razón de que todos los procedimientos modernos se aplican para la obtención de los polímeros y copolímeros en emulsión.

Comercialmente, los neoprenos han sido divididos en dos grandes grupos, uno con destino a vulcanizados de uso general y otro para usos especiales, y dentro de estos grupos figuran los tipos GN, GN-A, GR-T, W, WR-T en el primer grupo, y los tipos AC, CG, KW-R, Q y S en el segundo. Las diferencias entre cada tipo los hace más adaptados a los usos a que deben destinarse, diferencias que se hacen más apreciables mediante una formulación y elaboración apropiadas.

Los elastómeros del primer grupo se subdividen en:

- a) Neoprenos modificados al azufre, que sólo necesitan para su vulcanización la presencia de óxidos metálicos, y
- b) Neoprenos sin modificar, que necesitan para su normal vulcanización, además de los óxidos metálicos, acelerantes.

Elastómeros del primer grupo,

Tipo A; Estos elastómeros son el GN, GN-A y GR-T. El tipo GN fue el primero modificado al azufre, estabilizado con Thiuram, que fue después mejorado en su estabilización al añadirse el Thiuram otro estabilizador de amina aromática, para constituir el GN-A, y posteriormente substituida esta amina por un antioxidante no decolorante, para constituir el tipo GR-T que permite obtener vulcanizados con colores claros estables.

Todos estos neoprenos se caracterizan por tener un peso específico de 1.23, no tener olor, poder plastificarse por masticación, siendo aconsejable para ello una temperatura baja y tener una estabilidad en almacenaje regular en el tipo GN y buena en los otros tipos, una solubilidad muy ligera antes de ser plastificados y solubles en hidrocarburos aromáticos y clorados y en disolventes nafténicos derivados de petróleo después de la plastificación. Son insolubles en hidrocarburos alifáticos, agua y alcoholes, y parcialmente solubles en ésteres y cetonas.

## 5.2.4 CAUCHO BUTILO

El caucho butilo es un producto de polimerización del isobutileno que puede tener una proporción variable de isopreno. En el Socabutil, por ejemplo, la proporción de isopreno es de 0,6 a 2,5 moléculas por 100 de isopreno, y es precisamente su poca insaturación lo que proporciona al caucho butilo la mayor parte de sus propiedades, pero debe tener las suficientes para poder obtener su vulcanización.

El caucho butilo es el caucho sintético de desarrollo industrial más recientes y cuyas posibilidades crecen sin cesar en virtud de que la casi totalidad de las primeras materias necesarias para su fabricación proceden del petróleo, lo que permite ser obtenido a un bajo precio, y a sus propiedades relevantes, que son su **impermeabilidad al gas**, excelente resistencia al envejecimiento, a los agentes químicos, excelentes propiedades eléctricas y ciertas propiedades mecánicas interesantes, tales como resistencia a la abrasión y al desgarro.

La primera fábrica piloto de caucho butilo fue constituida en 1939, basada en la selección del catalizador apropiado, las mejores primeras materias y la perfecta regulación de temperatura y presión durante la copolimerización. En la actualidad, el principio de la fabricación industrial consiste en hacer reaccionar a muy baja temperatura (-95° a -100°C) el isobutileno, con una proporción variable del 0,5 al 3% de isopreno, en presencia de cloruro de aluminio como catalizador. Esta reacción es rapidísima, ya que bastan unos segundos para que se produzca, por lo que para disminuir su actividad se disuelve en cloruro de metilo en la proporción de 27 partes de monómero por 73 de isobutileno como el cloruro de aluminio, son solubles en él, y no así el copolímero formado. La reacción tiene lugar en un reactor de acero inoxidable, enfriado y aislado convenientemente. La reacción es continua e instantánea, de forma que se van separando los copolímeros formados a medida que van apareciendo, recuperando los monómeros disueltos en el cloruro de metilo que no hayan reaccionado.

Los copolímeros obtenidos se lavan y filtran, pasándolos después por una budinadora con la cual se obtienen tiras de unos 125 x 6 mm. Estas tiras pasan después por unos cilindros calientes donde se acaba de extraer la humedad y se homogeniza el caucho. Después se hace pasar por otro cilindro pequeño, y se obtienen unas tiras de 12 mm de grueso que se cortan en hojas individuales y se disponen para el envío.

Las características de los cauchos butilos son las siguientes:

1. Resistencia al ozono y a los agentes atmosféricos.
2. Resistencia al calor.
3. Baja permeabilidad a los gases.
4. Resistencia química
5. No mancha ni decolora.
6. Resistencia a la abrasión.

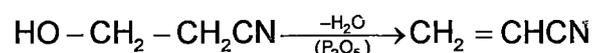
La densidad del caucho butilo es de 0,92 siendo estable el almacenaje en razón de su inercia química. El punto de fusión del caucho butilo es de 100 a 105° por lo que es recomendable alcanzar esta temperatura al efectuar las mezclas. Es esencial tener en cuenta en el caucho butilo su incompatibilidad con el caucho natural y con todos los cauchos que posea muchas insaturaciones. La presencia de pequeñas partes de estos cauchos en una mezcla de caucho butilo, dará luego lugar a deficiencias en la vulcanización, emigraciones, exudaciones pérdida de propiedades físicas, etc., por lo que deberán evitarse estas inclusiones.

### **5.2.5 CAUCHO NITRÍLO**

El éxito conseguido con los cauchos policloroprenicos, en virtud de su excelente resistencia a la luz y bajo hinchamiento al aceite, estimuló a los tecnólogos del caucho hacia la consecución de nuevos tipos de cauchos sintéticos que reunieran las condiciones de policloroprenos, con un precio de coste más bajo. Todo ello se consiguió con el nitrilo o copolímero de butadieno-acrilo nitrilo, con una proporción variable de estos componentes en razón de su precio, las

necesidades de resistencia al aceite y disolventes que de él se exigen, y facilidad de manejo.

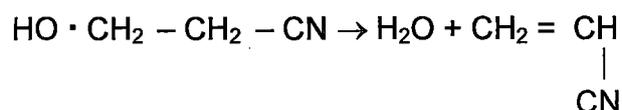
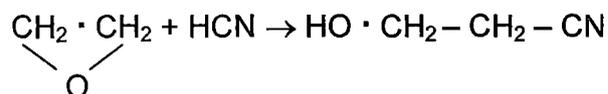
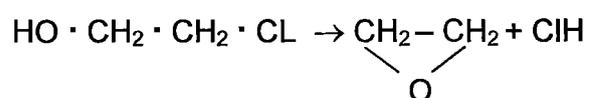
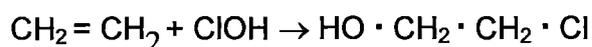
Fue en 1927 que los alemanes dieron a conocer con el nombre de Perbunan el primer copolímero de butadieno-acrilo nitrilo, y no fue hasta 1938 cuando empezaron a producirse en los Estados Unidos, en una planta piloto de la B. F. Goodrich Co. los primeros cauchos de este tipo. El acrílo nitrilo ya fue obtenido en 1874 por primera vez por Ch. Monsen a partir de la amida del ácido acrílico, según la siguiente reacción:



pero en la actualidad, y para la fabricación industrial, se utilizan tres grupos, basados:

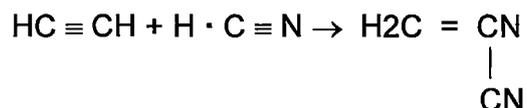
1° En hacer reaccionar el ácido cianhídrico sobre el óxido de etileno en presencia de un catalizador alcalino a 50-55°C, para dar el cianuro de etileno, el cual, calentado a 200-250°C en presencia de bauxita en polvo o de carbonato de magnesita, pierde agua y se convierte en acrilonitrilo.

El óxido de acetileno se puede obtener por la reacción de ácido clórico sobre acetileno. Las reacciones esquemáticas son las siguientes:



2º En fase líquida, haciendo pasar una mezcla gaseosa de acetileno y ácido cianhídrico a 75° C por una solución de  $\text{CINH}_4$  ( $\text{CICu}$ )<sub>2</sub>. La relación entre el acetileno y el ácido cianhídrico debe ser del 10:1.

La reacción esquemática es la siguiente:



3º En diversos procedimientos que no han pasado a ser explotados industrialmente y que parten, ya sea de ésteres del acetaldehído cianhidrina por pirólisis entre 500°-580°C, o se basan en la deshidrogenación del propio nitrilo, etc.

Howard G Womack, de la B. F. Goodrich Chemical Co., expuso entre otras cosas, en una conferencia, lo que a continuación se trata.

En los comienzos del desarrollo de este caucho, tan sólo existían cuatro tipos diferentes de material., Estos tipos eran manufacturados según un proceso que hoy en día se denomina “polimerización en caliente”.

Los originales “polímeros calientes” se caracterizaban por su gran nervio y viscosidad. Comparados con el caucho natural, eran considerados difíciles de mezclar, extruir y calandrar. Con ellos no se podían preparar soluciones con disolventes, sin previa masticación. A finales de los años cuarenta, los técnicos en polimerización idearon un sistema de oxirreducción a temperaturas de polimerización inferiores. Este sistema se conoce comúnmente como “polimerización en frío”.

Esta técnica de polimerización en frío, fue realmente una gran innovación en la industria del caucho sintético en general, ya que los cauchos nitrílicos obtenidos de esta forma muestran propiedades físicas y características de proceso muy superiores a las que se obtenían anteriormente; así, pues, los

cauchos de este tipo presentan un nervio más o menos igual con una viscosidad bastante inferior, lo que permite una elaboración de la mezcla más fácil, extrusiones más suaves y menor contracción en el calandrado.

### **5.2.6 CAUCHOS PROPILENO – ETILENO (EPDM)**

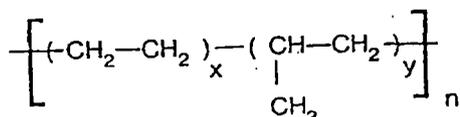
Los elastómeros de propileno – etileno probablemente tienen el futuro más interesante de todos los hidrocarburos. A finales de 1950, ellos fueron previstos debido al alto coste de sus antecesores en el mercado, esto debido por su abundancia del etileno y el propileno, como resultado de las industrias del termoplástico. Se esperaba que los polímeros de propileno – etileno compitieran con SBR y el caucho natural y reemplazarlos en calidad así como en costo. También se esperaba que estos polímeros se volvieran un factor importante en la industria del neumático, se garantizaba un mercado grande.

Ellos no son hoy los elastómeros de propósito general caros ni son ellos un factor grande en la industria del neumático, pero debido a sus propiedades físicas y versatilidad, los polímeros de propileno – etileno son el crecimiento más rápido. Los usos finales van de productos baratos hasta los productos de calidad muy altos. Estos polímeros se usan a niveles bajos, productos en el área automotor, eléctrico, aplicaciones de construcción, mangas y cinturones del alto rendimiento; En fin áreas donde normalmente no era posible la utilización de productos a base de cauchos. La polimerización tecnología avanzada del etileno – propileno de hoy hace posible diseñar los polímeros para satisfacer mercados específicos y las necesidades en los diversos procesos. La amplia gama de calidades, la oferta disponible, la libertad suficiente de compuestos y variaciones para encontrar el material adecuado para las diversas exigencias requeridas en los procesos.

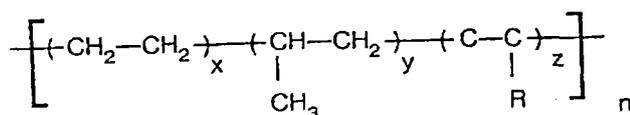
Los primeros cauchos sintéticos como SBR y NBR, aunque ellos son poderosos materiales de trabajo de la industria de caucho, no tienen la regularidad estereofónica del caucho natural. El desarrollo de polyisopreno (el caucho natural sintético), polybutadieno, y elastómeros de propileno – etileno (esencialmente una

nuevo-generación de elastómeros) eran dependientes en la invención de un catalizador que haría a los posibles polímeros regulares estereofónicos. Ziegler en Alemania, a través del uso de un catalizador de álcali metálico en un solvente no acuoso, pudo realizar fácilmente la polimerización a un polímero de alta densidad con las propiedades significativamente mejoradas. Independientemente, Natta, en Italia, que usó un sistema de catalizador basado en sales de metales de transición, pudo polimerizar al propileno en una forma regular cristalina. La combinación de estas tecnologías realizando un sistema de catalizador hace posible la polimerización de etileno y propileno en una estructura regular. Estos copolímeros son la base de los cauchos de propileno – etileno comercial.

EPM



EPDM



R contains one unsaturated linkage

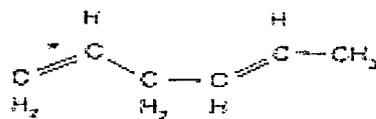
#### Estructura General del Propileno - Etileno

Los primeros polímeros comercializados eran meramente la copolimerización de etileno y propileno; ellos eran totalmente saturados y sólo podían curarse con peróxidos. Los compuestos resultantes de la copolimerización del (EPM) eran muy resistentes al ozono y a la oxidación sin el uso de cualquier antidegradante. Estos compuestos también tenían una excelente resistencia al calor y a las condiciones climáticas, el cual combinados con las propiedades físicas muy satisfactorias. Las limitaciones de las curas del peróxido no satisficieron las necesidades de la industria de caucho y el trabajo procedió a desarrollar al azufre como agente curable para los polímeros de propileno – etileno.

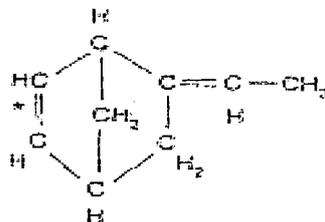
Para que el azufre actúe como un óptimo agente de curación, es necesario que no actúe en la insaturación evitando de esta manera reducir su resistencia al ozono como a la oxidación.

Los monómeros exigidos deben proporcionar la insaturación:

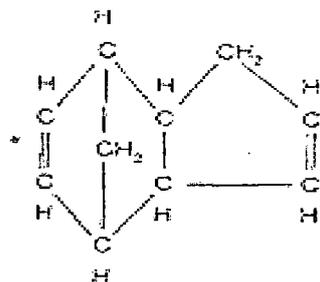
- 1) Normalmente tienen la actividad suficiente al vínculo cruzado con los aceleradores de azufre usados por la industria.
- 2) La polimerización debe tener sólo una configuración para poner la insaturación en una cadena lateral.
- 3) La copolimerización con el etileno – propileno en una idea controlable.
- 4) Que sea tan barato como posible.



1,4 hexadiene



ethylidene norbornene



dicyclopentadiene

#### Polimerización de doble enlace

Finalmente se usaron los tres monómeros ilustrados en la exclusivamente o en la combinación en todo el termopolímero de el EPDM mundial. Afortunadamente, a

través del uso de termonómeros, era posible conseguir la flexibilidad de azufre que cura sin la pérdida significativa de la estabilidad de los copolímeros originales.

Esencialmente, pueden manipularse cuatro variables para proporcionar la variedad de polímeros comerciales que están actualmente disponibles.

➤ **Variables que controlan la Variedad de Polímeros:**

- 1) El peso molecular que aproximadamente corresponde a la viscosidad puede controlarse como con otros polímeros. Se usan polímeros del peso molecular bajos, con las más bajas viscosidades, para dar el procesabilidad en compuestos que contienen sólo cantidades pequeñas de plastificantes. Los polímeros de peso molecular superior (más duro), dan propiedades físicas superiores y, por consiguiente, puede extenderse con las cantidades más grandes de cargas y aceites para reducir costos. Como con SBR, el aceite se extendió para los polímeros de propileno – etileno para aprovechar las propiedades tensores de polímeros de peso molecular muy altos que serían demasiado duros para procesar sin que el polímero no tenga ninguna pre-plastificación.
  
- 2) La distribución del peso molecular es por lo tanto controlado. Se proporcionan polímeros con un ancho peso molecular para dar bien el proceso de mezclando. Generalmente los polímeros tienen las propiedades físicas mas bajas desde que el polímero del alto peso molecular se fracciona, aunque la curación contribuya para las propiedades físicas del vulcanización. A iguales viscosidades, polímeros con las distribuciones estrechas del peso molecular, resultan propiedades físicas superiores y las proporciones de la expulsión más rápidas. Ellos normalmente requieren el uso de mezcladores interiores y normalmente se ablandan más considerablemente a altas temperaturas.

- 3) El etileno a la proporción del propileno también puede controlarse para efectuar diversos procesos y propiedades. Los polímeros comerciales contienen 50% a 75% de etileno. Los polímeros con las proporciones mas bajas de etileno son amorfos y fáciles de procesar. Los polímeros con las proporciones del etileno superiores tienden a ser de estructura cristalina con propiedades físicas superiores y por consiguiente permiten una extensión mayor. Para un peso molecular dado, un polímero cristalino estará más duro en un espacio dado en la temperatura que su colega amorfo. Los polímeros cristalinos no realizan un buen mezclado, y pueden dar un problema en un proceso de mezclado frío.
  
- 4) Se varían las cantidades y tipos de monómeros en la etapa de curación para controlar la proporción y estado de cura de los polímeros. El dicitopentadieno es el monómero de sitio de cura mas caro. Su polimerización se realiza fácilmente, pero es el curando más lento y da alguna bifurcación. El norbornene de Ethylidene es caro, su polimerización es fácil y da la reacción más rápida está con el sulfur. El Hexadiene se incorpora prontamente, y su curación es lenta, pero da que un alto polimero lineal. La concentración durante la cura o el termo-monómero varía de 1% a 4% en más polímeros de proporción de cura "normales." Con los niveles del termo-monómeros superiores, las calidades de cura se desarrollan mas rápidamente, y con las concentraciones del termo-monómero de 8 a 11%, se producen las calidades exageradas de cura. Los polímeros con lbajas concentraciones del termo-monómero dan compuestos seguros, pero los problemas de contaminación indirecta del polímero pueden ocurrir como sucede con el butílo.

### ➤ **Propiedades del polímero**

Los copolímeros de propileno – etileno y termo-polímeros han saturado totalmente los lugares de la cadena larga, dando una resistencia excelente al ozono y el oxígeno. **La naturaleza no-polar de los polímeros de propileno – etileno dan la resistencia a los materiales polares como los ésteres de fosfato y muchas cetonas y alcoholes.** Debido a su polaridad baja y la naturaleza amorfa, estos polímeros tienen buenas propiedades eléctricas.

A menos que se usen altas cantidades de termo monómeros de norbornene de ethylidene, los polímeros se están curando relativamente lentos. El nivel limitado de sitios de la cura hace eficaces y estable a los polímeros.

Las altas resistencias de 300° F, (150°C) o superiores se pueden obtener con los sistemas de aceleración de azufre propiamente seleccionados. Y resistencia de 350°F (177°C) se puede obtener con el peróxido propiamente compuesto.

Estos polímeros también tienen buenas propiedades de abrasión y tensión. Cuando esta en altas concentraciones el aceite y el negro de humo, la variación de aceite puede reducirse respecto al SBR u otro elastómeros del hidrocarburo.

### ➤ **Composición.-**

La composición del elastómero de propileno – etileno sigue la tecnología general de la industria de caucho. El tipo de polímero puede seleccionarse para su proporción de la cura, pero frecuentemente el polímero también es escogido para su efecto en el proceso. Quizás el paso más complejo es la selección del sistema de aceleración para conseguir la resistencia al calor con la seguridad requerida, proporción de la cura y procesabilidad.

Debido a la cantidad limitada de sitios de la cura y reactividad, el EPDM requiere niveles superiores de curación que haga a los cauchos del diene. Básicamente ellos pueden curarse por el azufre y thiazoles o sulfenamidas, pero

estos sistemas de cura pueden ser demasiado lentos para la producción, a menos que se usen "ultrafast" que curan los polímeros. En la mayoría de los compuestos, se usan thiurams y thiocarbonados para acelerar la cura. Por lo menos para la resistencia de calor al máximo, el ión sulfuro se reemplaza con un donador de azufre como VANAX A.

La reacción de algunos de los aceleradores, particularmente el thiuran, florecen a la superficie del producto, por esta razón, muchos sistemas de aceleración usan menos de 0.8 partes de thiurams individual (1.6 partes de un solo thiuram florecerán).

Se usan las curas del peróxido cada vez más para conseguir la resistencia a la condensación máxima, la resistencia al calor y propiedades eléctricas. Las curas del peróxido son necesarias para la dipolimerización del propileno – etileno.

Se usa mas frecuentemente el peróxido como agente de cura por su alta eficiencia. El envejecimiento de calor puede extenderse a 177° C o superior con el peróxido especialmente diseñado.

**- Ventajas de Peróxidos:**

1. Mayores propiedades de resistencia ala tensión.
2. Excelente condensación.
3. Buenas propiedades eléctricas.
4. Rápida curación.

**- Desventajas de Peróxidos:**

1. Mayor Costo.
2. No se puede realizar la curación en presencia de aire.
3. Disminución ligera de las propiedades físicas.

## **5.3 AGENTES CONDICIONANTES DEL CAUCHO**

Se entiende como ingredientes para las mezclas de caucho todas aquellas sustancias que se añaden al caucho virgen para ablandarlo, endurecerlo, vulcanizarlo, etc. en fin todo lo que se adiciona al caucho para adaptarlo mediante el proceso de vulcanización, al uso a que estará dirigido.

Clasificación de los productos acondicionadores del caucho:

- Cargas Reforzantes
- Vulcanizantes
- Plastificantes y Endurecedores
- Antioxidantes y Antiozonantes
- Acelerantes y Activadores

De acuerdo a esta clasificación y por el grado de importancia se detallará de los agentes más importantes que intervienen en la vulcanización del Caucho.

### **5.3.1 VULCANIZANTES**

Son los productos que se añaden al caucho para que entren a formar parte de su molécula en el momento de la vulcanización, dando a la goma resultante, unas u otras propiedades, según la cantidad empleada, los principales elementos o productos a considerar son: El azufre, el cloruro de azufre, el selenio y el telurio, el hipo negro y los sulfuros de antimonio.

#### ➤ El Azufre.-

Está considerado universalmente como el principal agente de la vulcanización del caucho, tanto por sus condiciones económicas como por sus cualidades intrínsecas.

En el mercado se presenta el azufre de diferentes formas, cuya clasificación en relación con el tamaño de su partícula, y de menor a mayor es la siguiente: azufre coloidal, precipitado, flor de azufre y molturado.

Como es natural, la velocidad de reacción en una vulcanización dependerá en gran parte del tamaño de partícula de azufre; tanto es así, que muchas veces se encuentra libre en mezclas de caucho donde se han añadido partículas excesivamente grandes, que no han entrado totalmente en reacción, pudiendo separarlas sin modificación alguna, después de haber sido sometido durante un tiempo normal a la temperatura de vulcanización.

Se puede obtener en forma de cristales monoclinicos por fusión, a (113°), el cual se convierte en un líquido amarillo, y si la temperatura aumenta lentamente, se convierte en un líquido viscoso rojizo oscuro a medida que va alcanzando los 180 a 190°, y volviéndose negro a 203°.

Eflorescencia:

Es un fenómeno desagradable que aparece en ciertos caucho vulcanizados, debido al azufre libre que migra a la superficie dándole un aspecto de unas pequeñas deposiciones blancas; El azufre es ligeramente soluble en la goma alcanzando el 1% a la temperatura ordinaria, cantidades superiores a estas dan lugar a una sobre saturación de la goma y producen la eflorescencia, que es acelerada cuando se pone en contacto con la superficie exterior de la goma en un ambiente o superficie fría. El azufre es mas soluble en el caucho no vulcanizado que en el caucho vulcanizado.

### **5.3.2 PLASTIFICANTES Y ABLANDADORES**

El caucho virgen es un producto que requiere un intenso trabajo mecánico, así como una elevación de la temperatura conveniente para permitir la adición de las cargas que se precisen para obtener las mezclas deseadas.

Los plastificantes y ablandadores son aquellos productos que se adicionan al caucho para conseguir:

- Reducir la cantidad de trabajo mecánico necesario para ablandar el caucho y ponerlo en las condiciones deseadas para poderle incorporar las cargas.
- Provocar el ablandamiento del caucho a fin de facilitar la adición de las mezclas.
- Intervenir en una forma activa en la dispersión de las cargas del caucho.
- Hacer posible que la adición de las cargas se efectúe normalmente, sin que resulte demasiado elevado el calor interno de la mezcla, lo que daría lugar a fenómenos de pre-vulcanización.
- Permitir la obtención de las mezclas cargadas que puedan ser trabajadas fácilmente en los molinos.
- Conferir a las mezclas las propiedades de adherencia deseables.
- En ciertas cantidades proporciona a las mezclas buenas propiedades de envejecimiento.
- Mantener la mezcla en un estado de plasticidad que facilite el moldeo a pesar de las cargas.

La acción de los plastificantes no solo prepara la confección de mezclas, sino que influyen notablemente las propiedades del caucho vulcanizado.

Su presencia en este se manifiesta con un descenso en los valores de la curva de rotura y un aumento en la elongación, sea porque retrasan la acción del azufre o bien solo por su acción de relleno.

Así, pues, su acción es diametralmente opuesta a la de las demás cargas o pigmentos que se adicionan normalmente a una mezcla de caucho.

#### **Clasificación de los Plastificantes.-**

Se tiene diversos tipos de clasificaciones, entre ellos están:

**a) Por su Naturaleza:**

- Plastificantes Verdaderos, que se disuelven en el caucho. Es el asfalto.
- Seudo plastificantes, que actúan en forma de mezcla meramente mecánica en el caucho, y como agentes lubricantes. Estos tipos tienden a separarse con el tiempo, dando lugar a migraciones en la superficie, Entre ellos encontramos la cera parafínica, el ácido esteárico y las parafinas minerales.

**b) Por el grado de Plasticidad que comunican al caucho:**

Según se dan se establece en el orden creciente:

- ácido oleico
- ácido Esteárico
- brea de pino
- ceresina
- mineral Rubber
- colofonia
- naftaleno
- aceite mineral
- éster de goma
- aceite de palma
- ácido palmítico
- aceite de nabo
- aceite de oliva
- vaselina
- aceite de lino

**Prueba de Desintegración.-**

Los plastificantes actúan sobre el caucho provocando la despolimerización del mismo, y su acción será tanto mas enérgica cuando menos tarde en truncarse. De ahí que surge el método consistente en calentar el caucho vulcanizado

sumergido en un plastificante y anotar el tiempo en que tarda en producirse la desintegración del caucho.

La práctica de esta operación consiste en colocar en un baño María, de temperatura constante, a un recipiente que contenga 150 cm<sup>3</sup> de plastificante. Se eleva la temperatura a 140°C, y cuando la alcanza, se le añade el caucho vulcanizado, manteniéndolo siempre a 140°C y anotando el tiempo necesario para asegurar su desintegración. Como es natural, el punto final de esta operación es dudoso, y por lo tanto los resultados son aproximados; pero tiene un carácter francamente diferencial para cada tipo de plastificante. Jacobs ha publicado los resultados de ensayo efectuados con este método, los cuales reproducimos a continuación:

**TABLA N° 5.2 Tiempo de desintegración del caucho**

PLASTIFICANTE	Horas	Minutos
Naftalina	0	50
Parafina	1	35
Petróleo	1	45
Aceite de Parafina	2	
Xilol	2	20
Vaselina	4	
Anilina	5	30
Colofonia	12	
Acido Oleico	12	
Aceite de Coco	15	
Acido esteárico	16	
Oleína	30	

Fuente: The Vandervilt Company Ltda.

Cuando se efectúa esta prueba en presencia de azufre, entonces los resultados varían sensiblemente si el plastificante reacciona con el azufre, siendo

dignos de tener en cuenta estos hechos, ya que el azufre libre se encuentra siempre presente en las mezclas de caucho y reacciona fácilmente con los terpenos, se hizo una prueba de la misma forma anterior pero esta vez se agregó 4 gr. de azufre en el plastificante, el cual se obtuvieron los siguientes resultados:

**TABLA N° 5.3 Tiempo de desintegración del caucho en presencia de azufre**

COMPONENTE	Sin Azufre		Con 4gr. de Azufre	
	Horas	Minutos	Horas	Minutos
Parafina	1	30	1	30
Xilol	2	30	2	
Aceite de coco	14		4	30
Acido Esteárico	15		4	30
Anilina	5		2	
Aceite de ricino	(no se disuelve)		(no se disuelve)	

Fuente: The Vandervilt Company Ltda.

### **5.3.3 ANTIOXIDANTES**

Las propiedades del caucho vulcanizado se modifican a medida que transcurre el tiempo, y se ha aceptado que el elemento que más influye en esta modificación de caracteres es el oxígeno. Ésta es la razón por la que se llaman antioxidantes a los productos que se añaden a las mezclas de caucho antes de su vulcanización para preservar la goma vulcanizada de la acción de este elemento, si bien es muy difícil separar la acción puramente antioxidante de la antifatiga o anticalor, causas éstas que también influyen en la modificación del caucho, y asimismo sería difícil de encontrar un producto que no tuviera más que una sola influencia en la goma, es decir que actuara simplemente como antioxidante, antifatiga, anticalor, etc.

Muchas son las sustancias capaces de absorber oxígeno y, por lo tanto, de actuar como antioxidantes, más para que sean útiles en una mezcla de caucho es necesario, según Barron, que reúnan las condiciones siguientes:

1. Que el producto se disperse fácilmente en el caucho y sea fácil de manipular;
2. Que sea inerte en la vulcanización, es decir que tenga ningún efecto retardador ni acelerante de la misma;
3. Que no influya ni modifique el color de la mezcla de caucho al ser vulcanizada;
4. Que no sea tóxico, y
5. Que surta efectos beneficiosos al caucho vulcanizado, cualquiera que sea el trabajo a que esté sujeto.

El primer antioxidante conocido fue la hidroquinona, ensayada por T.R. Dawson con los resultados siguientes:

La goma resistía mucho mejor el envejecimiento en un horno, pero este producto se dispersaba mal en el caucho, y una adición superior al 1% provoca o puede provocar manchas en las mezclas de colores claros.

En una publicación aparecida en Chemistry Technology of Rubber, en 1938, se efectúa una clasificación atendiendo a su estructura química y actividad antioxidante, dividiéndola en:

- a. Ceras que se usan principalmente para la protección contra la luz, el ozono y acción directa del sol.
- b. Fenoles que dan una mejora en la resistencia a la flexión.
- c. Aminas aromáticas primarias. Éstas tienen un gran poder de activación sobre acelerantes tales como el mercaptobenzotiazol; producen manchas en las mezclas y, a la larga, son tóxicas.

- d. Aminofenoles y sales aminofenólicas. Tienen una actividad media. Normalmente, en su acción se combinan los efectos de los fenoles y las aminas.
- e. Aldehidaminas. Tienen una actividad media cuando se usan en baja proporción, pero son muy excesivas cuando se emplean en proporciones del 3 al 5% del peso de caucho virgen.
- f. Alquilaminas secundarias. Solamente producen una ligera mejora en la resistencia natural al envejecimiento y flexión.
- g. Difenilaminas substituidas. Son excelentes como antioxidantes y para conservar la resistencia a la flexión.
- h. Naftilaminas secundarias. Algunos de estos productos se consideran como los más activos conocidos. Proporcionan una gran resistencia a la flexión y si las substancias son puras, no le comunican ninguna condición tóxica.
- i. Dihidroquinolinas. La dihidroquinolina siempre retrasa el envejecimiento y aumenta la resistencia a la flexión. Los polímeros son unos excelentes agentes retardadores.
- j. Mercaptobenzimidazol. Mancha ligeramente las mezclas y les comunica un enérgico sabor amargo. Su acción conservadora es muy ligera.

Entre los antioxidantes dados a conocer en el mercado americano, son dignos de tener en cuenta los siguientes:

**a. BHT;**

Composición: 2.6-di-terciario-butil-paracresol; Aspecto: cristales blancos; Peso específico: 1.04 a 25° C; Punto de fusión: 69.5oC; Solubilidad: moderadamente soluble en acetona, benceno, etanol, éter de petróleo, metiletilcetona. Insoluble en agua y en hidróxido de sodio diluido; Usos: antioxidante de suma eficacia para compuestos blancos y de colores claros. No decolora en absoluto y, en las proporciones recomendadas, tampoco produce ampollas. Confiere resistencia contra el ataque por parte del cobre y puede usarse

en artículos que entrarán en contacto con alimentos. También es eficaz como estabilizador no manchante para los estireno-butadieno.

**b. DPPD;**

Composición: N' difenil-p-fenilen-diamina; Aspecto: polvo gris oscuro; Peso específico: 1.26 a 25° C; Punto de cristalización: no menor de 1324° C; Solubilidad: por lo menos 94% del material es soluble en benceno y acetona. Insoluble en agua, soda cáustica diluida y ácido clorhídrico diluido; Usos: excelente antioxidante de valor especial para inhibir las fisuras por flexión, pero se usa generalmente en combinación debido a que tiende a ampollar a concentraciones reducidas. Refiere buena protección contra contaminación por parte del cobre.

**c. SANTOFLEX AW;**

Composición: 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina. Es un producto de la condensación de acetona y parafenetidina; Aspecto: líquido viscoso oscuro; Peso específico: 1.04 a 45° C; Solubilidad: soluble en benceno, nafta solvente. Tetracloruro de carbono y alcohol. Parcialmente soluble en acetona y éter; Usos: confiere excelente resistencia a la ozonización y a la oxidación; muy usado en neumáticos, para protegerlos de la acción del ozono y de las fisuras por flexión. Particularmente eficaz en compuestos de estireno-butadieno. No ampolla y se puede usar en proporción de 1-6 partes por 100 partes de caucho.

**d. ÁCIDO ESTEÁRICO;**

Fue en 1924 cuando Whitby dio a conocer en India Rubber Journal, 68, 617, sus experiencias consistentes en introducir ácido esteárico en las mezclas de caucho virgen, estudiando los efectos que producía esta innovación. Normalmente, el caucho virgen contiene pequeñas cantidades de ácido esteárico, pero en las calidades inferiores, la proporción contenida es mucho menor de lo

normal, pudiendo obtener una calidad de tipo superior con la sola adición de pequeñas cantidades del mismo en el cilindro.

El papel que desempeña el ácido esteárico es doble, ya que no sólo actúa como plastificante, provocando una disminución de las fricciones internas, sino que tiene un papel bastante importante como agente de dispersión de los ingredientes de una mezcla. Por otra parte, hay acelerantes que activan su función en presencia de ácido esteárico, debido a que la presencia de ácidos grasos, en general.

Sabido es que la acción retardadora de los negros en las mezclas de goma es debida al poder absorbente que tienen determinados elementos, y especialmente los acelerantes, por ejemplo la difenilguanidina. El ácido esteárico actúa en las mezclas que contienen negros provocando una disminución de este efecto absorbente y, por lo tanto, actúa como acelerador de la vulcanización. También ha sido estudiada la acción del ácido esteárico en las mezclas que contienen litargirio, demostrando ser poco menos que indispensable en la vulcanización de tales mezclas.

### **5.3.4 ACELERANTES**

Se da el nombre de acelerantes a todos los productos que se adicionan a una mezcla de caucho para disminuir el tiempo de vulcanización, pero la acción de los acelerantes no se reduce solamente a esto, sino que produce una serie de modificaciones en la goma en el sentido de hacerla más apta para determinados usos. Al mismo tiempo, con el empleo de los acelerantes, se disminuye la proporción de azufre en las mezclas.

El caucho virgen, como todo producto de origen natural, no tiene una constitución química definida y exacta en todos los casos: pero si, además de ser un producto natural, varían el sistema de recolección y el tratamiento posterior con el cual es adaptado a un tipo comercial, en este caso las condiciones de vulcanización variarán considerablemente entre dos tipos de diferentes

procedencias, es decir que la relación de vulcanización varía sensiblemente entre los dos tipos. Los acelerantes tienden a normalizar estas diferencias, a fin de obtener con cualquier tipo de caucho el mismo producto. Antes de 1915, se creyó que el nitrógeno animado producía la acción aceleradora; después que eran las bases las que producían este efecto; pero, en aquel año, Ostromysslenski, descubrió que el etilantogenato de cinc era un enérgico acelerante, con lo que se descartó la teoría del nitrógeno como elemento acelerador. En la actualidad, son infinitos los productos acelerantes de la vulcanización del caucho, aunque industrialmente son menos los que se aplican.

Entre las teorías dadas a conocer para intentar explicar la aceleración de la vulcanización del caucho, existe la de Bedford, que señala con Scout dos tipos de polisulfuros producidos a expensas del ácido sulfhídrico, creado por la reacción entre el azufre y el caucho, gracias a la elevación de temperatura. Estos dos grupos, que tienen como elemento básico el  $\text{SH}^2$  y el CSH, poseen una serie de polisulfuros intermedios capaces, según ellos de separar el azufre en un momento dado, el cual por ser elemento activo, acelera la vulcanización.

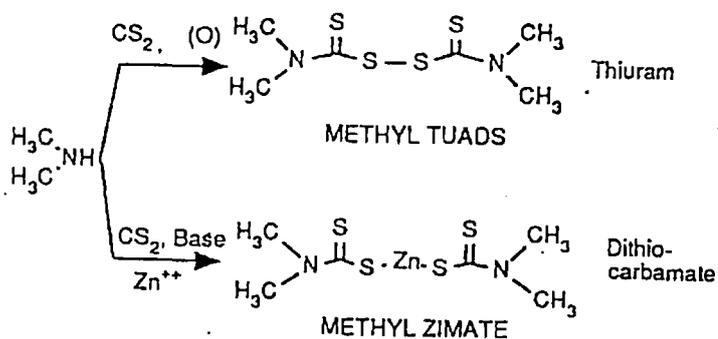
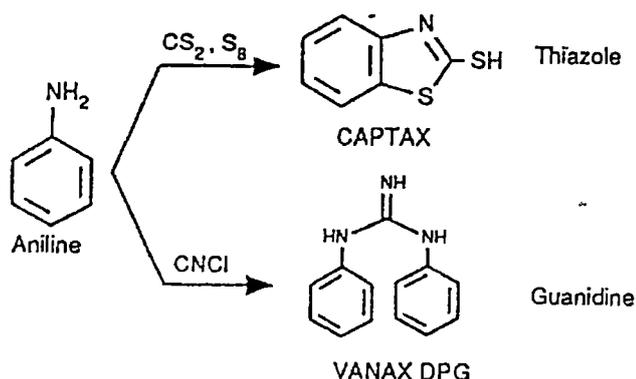
#### **A. Evolución de los acelerantes orgánicos**

La aplicación de los acelerantes orgánicos data industrialmente de 1920; pero fue Rowley, en 1880, quien utilizó primeramente el amoníaco para vulcanizar el caucho, además de obtener una mayor aplicación en el hinchamiento de la goma esponjosa. En esta época se utilizaban como acelerantes el litargirio, el óxido de cinc, etc., creyendo que estos productos actuaban como acelerantes en virtud de su carácter básico; pero Gottlob, en 1916, se encargó de descubrir que no podía ser esta cualidad la que provocaba la aceleración de la vulcanización, pues, de ser así, los óxidos de bario y de estroncio por él empleados hubieran provocado el mismo fenómeno, lo que no ocurrió ni tan sólo se manifestó con su aplicación efecto de ninguna clase.

En realidad, fue, en 1906, Oenslager, quien dijo cuenta de que productos tales como la anilina, la tiocarbanilidad y la hexametenotetramina, dejaban su

huella marcada profundamente en los fenómenos de vulcanización; pero el descubrimiento fue mantenido secreto durante algunos años; si bien él trabajaba con estos productos. Una de las cosas que más llamó la atención al efectuar la aplicación de estos acelerantes fue la variación del caucho en cuanto a sus propiedades físicas, después de la vulcanización. La anilina, por su carácter tóxico era difícil de aplicar sin peligro, por lo que fue substituida posteriormente por la p-aminodifenilamina, cuyas propiedades frente al caucho fueron estudiadas y dadas a conocer por Spencer. En 1919, fue cuando la célebre difenilguanidina (DPG), uno de los acelerantes más aplicados en las épocas iniciales del caucho, fue dada a conocer y apreciada por la seguridad que daba a los procesos de vulcanización y resistencia frente al envejecimiento de la goma.

Reacción de formación de acelerantes:



Sucesivamente fueron probados y dados a conocer acelerantes de diversa rapidez de acción, tales como la diortotoluilguanidina y, en 1925, el

mercaptobenzotiazol, productos a base de metilamina, etilamina, propilamina, ciclohexilamina, piperidina y la serie de productos resultantes de la acción de la piperidina con el sulfuro de carbono, tales como el piperidil-ditiocarbamato de piperidina, así como otro gran número de acelerantes cuya composición se han reservado los fabricantes. Uno de los acelerantes más empleados, es el mercaptobenzotiazol, (MBT) consiste en un polvo amarillo muy amargo al paladar, pero no tóxico, con un punto de fusión de 176° y un peso específico de 1,42. Es fácilmente soluble en los álcalis, alcoholes, éter y benceno, siendo insoluble en el agua. Este acelerante actúa muy ventajosamente en presencia de óxido de cinc, por lo que es recomendable adicionar a las mezclas cantidades de este producto, por pequeñas que sean. Un ejemplo típico de su aplicación, en el que va acompañado con thiuram, es el que a continuación detallamos, que se emplea para la fabricación de neumáticos y cámaras:

**TABLA N° 5.4 Formulación de caucho para neumáticos**

	Neumáticos	Cámara
Caucho	100	100
Brea de pino	2	--
Ácido esteárico	4	1
Óxido de cinc	5	10
Antioxidante	1	1
Azufre	3	1
Negro	50	--
Mercapto	1,25	1
Thiuram	---	0,25
Aceite mineral	1	--

Fuente: The Vandervilt Company Ltda.

La vulcanización de los neumáticos se realiza en 30 minutos a 2,8 Kg./cm<sup>2</sup>.  
Las cámaras de vulcanizan en 20 minutos a 3,5 Kg./cm<sup>2</sup>.

La proporción de este acelerante en las mezclas normales, es de 1% oscila entre el 2 y 2,5%, aunque es aconsejable el empleo de una mayor proporción cuando en la mezcla se emplean negros o caolines que son absorbentes.

Como hemos dicho anteriormente, el mercaptobenzotiazol es un acelerante rápido y empieza a actuar a baja temperatura, por lo que será necesario vigilar éstas en la mezcla y el tiempo de almacenaje.

### **B. La Difenilguanidina**

Es un acelerante básico semilento que se presenta en forma de polvo cristalino de color blanco con un punto de fusión de 146° y un peso específico de 1.13. Es inodoro, no es tóxico y es necesaria la presencia del óxido de cinc para una acción acelerante normal; puede ser substituido este óxido por litargirio o magnesio; también es necesario un antioxidante para obtener un buen envejecimiento. Las condiciones óptimas serán las de una mezcla que contenga de 1 a 2% de difenilguanidina, de 2,5 a 3.5% de azufre, de 3 a 5% de óxido de cinc y el 1% de ácido esteárico por 100 de caucho.

El Standard de Aero Brand, para la difenilguanidina son los siguientes:

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| • Aspecto                            | Polvo blanco   |
|                                      | Debe pasar complementa por tamiz de malla 100.         |
| • Tamaño de la partícula             | Debe pasar un 99.9% mínimo, por el tamiz de malla 200. |
| • Humedad                            | No más del 0.3%  |
| • Punto de fusión                    | No más baja de 146°                                    |
| • Total de difenilguanidina          | No menos del 98%                                       |
| • Cenizas                            | No más del 0.3%  |
| • Insolubilidad en ácido clorhídrico | No más del 0.3%  |

- Insolubilidad en alcohol etílico del 95% No más del 0.5%. Insoluble en más
- Azufre No más del 0.5%

Una fórmula normal de neumáticos con el uso de difenilguanidina como acelerante sería la siguiente:

• Caucho	100
• Ácido esteárico	1
• Brea de pino	3
• Óxido de cinc	5
• Negro de humo	45
• Azufre	3
• Difenilguanidina	1.5

La vulcanización se efectúa en 45 minutos a 28 Kg./cm<sup>2</sup>.

### C. Acelerantes de acción retardada

Los inconvenientes principales que tienen los acelerantes rápidos y ultrarrápidos de acción normal, consisten en que, tanto en el almacenaje de las mezclas, como durante la vulcanización, se producen perturbaciones, unas causadas por prevulcanizaciones de las mezclas y otras por el tostado de los objetos que se vulcanizan. Esto obligó a estudiar tipos de acelerantes que con una misma rapidez de acción en la vulcanización, no dieran lugar al tostado tan perjudicial. El objetivo perseguido en los mismos es evitar que su actividad se manifieste antes de los siete minutos y medio de alcanzar la temperatura crítica de vulcanización. Esto une a la ventaja antes dicha el permitir a las mezclas sometidas a presión en moldes un perfecto acondicionado y una disminución en el número y calidad de defectos observados normalmente. Cumplen esta cualidad la sulfoimida del ciclohexilbenzotiazol (Santocure), y algunos derivados aldehído amínicos. Resultado del uso de estos acelerantes, ha sido una notable mejora en el envejecimiento de los objetos de caucho.

#### **D. Acelerantes de Monsanto Chemicals, Ltda.**

##### **a. Bantex;**

Composición: sal de cinc del mercaptobenzotiazol; Aspecto; polvo amarillo pálido. Se presenta también en forma de gránulos y de pasta húmeda; Peso específico: 1.65 a 25°C; Solubilidad: soluble en sosa cáustica diluida. Parcialmente soluble en alcoholes etílico y metílico. Insoluble en agua: Usos: se le puede considerar como intermedio entre el Thiotax y el Thiofide. Forma fácilmente dispersiones en agua, y cuando se le activa es apropiado para el látex. Se le puede usar sin agregado de óxido de cinc, con alguna pérdida de actividad.

##### **b. DPG;**

Composición: difenilguanidina ; Aspecto: Polvo blanco. Se presenta también en forma de gránulos y de pasta húmeda. Peso específico: 1,19 a 25°C; Punto de fusión ; no menor de 145°C; Solubilidad soluble en benceno, tolueno, cloroformo, alcohol, éter y ácidos diluidos. Escasamente soluble en agua. Insoluble en soluciones alcalinas. Usos: forma compuestos de alto módulo, de curado relativamente lento.

#### **E. Acelerantes De La Farbenfabriken Bayer**

Estos acelerantes se denominan "Vulcacit", por ser la marca registrada de dicha casa. Los principales son:

##### **a. El Vulcacit AZ;**

es uno de los acelerantes más eficaces para caucho natural y algunos tipos de goma sintética; es un acelerante de acción retardada. De igual modo apropiado para mezclas con negro de humo, que para aquéllas que contengan regenerados, plastificadores o desperdicios triturados. Es indicado para cubiertas, cámaras, artículos técnicos de toda clase y para mezclas de látex con Revertex Standard (contenido en material seco 75%). De manejo muy seguro. El Vulcacit

AZ produce una vulcanización rápida en vapor libre. Con pequeñas adiciones de azufre se consigue una buena resistencia al calor. En combinación con Vulcacid Thiuram, sirve este acelerante para vulcanizaciones de corta duración en vapor libre trabajando a altas temperaturas (vulcanización continua de cables). El Vulcacid AZ no es apropiado para artículos que entren en contacto con productos alimenticios, a causa del sabor amargo que transmite a los vulcanizados.

Desde el punto de vista toxicológico no ofrece el acelerante ningún inconveniente. Hay que guardarlo al abrigo de la humedad, pues de lo contrario, se producirán precipitaciones cristalinas. Recomiéndese tomar el producto envasado en latas, cuyo contenido corresponde a un consumo inmediato y las cuales hay que cerrar siempre herméticamente.

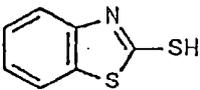
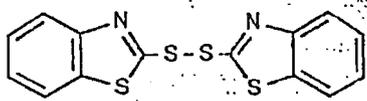
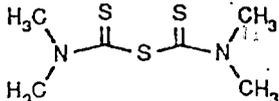
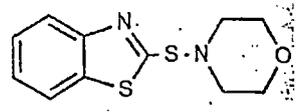
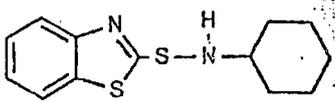
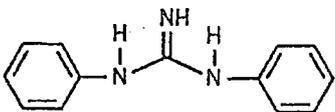
No es recomendable guardar en depósito cantidades importantes del mismo.

**b Vulcacid CZ;** Es un producto de conversión de mercaptobenzotiazol y la ciclohexilamina. Polvo de color gris, fácilmente soluble en benceno, tricloroetileno, tetracloruro y sulfuro de carbono; pero soluble en éter de petróleo. El punto de fusión no debe ser inferior a 90°. Peso específico 1.31.

Como acelerante muy eficaz es de manejo sumamente seguro y es tan apropiado para el caucho natural como para los diversos tipos de caucho sintético, habiéndose acreditado especialmente para mezclas con negro de humo, así como en las que contienen regenerados y desperdicios triturados. Vulcacid CZ se emplea para cubiertas, cámaras y artículos técnicos, ostentando los vulcanizados muy buenas propiedades mecánicas y un alto módulo. El acelerante es de manejo seguro y produce una vulcanización rápida al vapor libre. En combinación con Vulcacid Thiuram, el acelerante Vulcacid CZ resulta apropiado para vulcanizaciones de corta duración, pero operando a altas temperaturas (por ej. Para vulcanización continua de cables). Por su sabor amargo, no es recomendable utilizar el Vulcacid CZ en artículos que entren en contacto con productos alimenticios. El Vulcacid CZ se emplea en una dosis del 0.5 al 1.5% calculada sobre el caucho solo o en combinación con otros acelerante.

En la siguiente tabla se muestra las estructuras químicas de los principales acelerantes usados en nuestro medio:

**Tabla N°5.5 Estructuras químicas de los principales acelerantes**

NOMBRE vanderbilt	NOMBRE bayer	P.M.	NOMBRE químico	ESTRUCTURA QUIMICA
CAPTAX	MBT	167.25	2-mercaptobenzothiazole	
ALTAX	MBTS	332.48	Benzothiazyl disulfide	
UNADS	TMT	208.37	Tetramethylthiuram	
AMAX	VULCACIT MOZ	252.35	n-oxydiethylene	
DURAX	VULKACIT CZ	264.40	n-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide	
VANAX	DPG	210.28	n,n'-diphenylguanidine	

Fuente: The Vandervilt Company Ltda.

## 5.4 CARGAS REFORZANTES

Durante la primera etapa de desarrollo de la tecnología del caucho, cuando la resistencia a la tensión y el módulo eran las únicas propiedades que se podían

determinar objetivamente y sin ninguna precisión, era natural considerar al reforzado en función de una mejoría de dichas propiedades. En el año de 1920, Wiegand señaló que el grado de reforzado podía determinarse en una forma más conveniente tomando en cuenta el trabajo de alargamiento hasta la ruptura, al que a veces se le denomina resiliencia o energía de resiliencia, y el cual a su vez es proporcional al área comprendida debajo de la curva de esfuerzo – deformación. En el año de 1930, Shepard, Street y Park, señalaron que la propiedad de desgarre también debería considerarse para evaluar el grado de reforzado, pero muchos de los expertos en la tecnología del caucho prefirieron realizar esta prueba manualmente, lo cual se debió a la dificultad para determinar con precisión la resistencia al desgarre. Estos últimos investigadores establecieron que “uno de los efectos más importantes que se manifiesta al incorporar materiales pulverulentos al caucho es el aumento de la resistencia a la abrasión”, pero, igual que en el caso de la propiedad de desgarre, el arte de determinar dicha resistencia a la abrasión se desarrolló muy poco, por lo cual fueron escasas las observaciones adicionales que se indicaron al respecto.

La mejoría de los métodos para definir la resistencia al desgarre y la resistencia a la abrasión (a pesar de que éstos todavía están muy lejos de ser perfectos) han demostrado que no necesariamente se deben obtener los niveles superiores de estas propiedades cuando la resistencia a la tensión o el trabajo de alargamiento tengan valores altos.

Actualmente la mayoría de los expertos en la tecnología del caucho consideran que el reforzado implica un aumento de la resistencia a la abrasión y de la resistencia al desgarre.

Sin embargo, no en todos los productos se requieren estas propiedades en algunos, tal como las monturas de las máquinas, se hace necesaria la resistencia a la deformación, con lo cual en ciertos casos el reforzado únicamente incluye la propiedad de rigidez. Esta característica puede lograrse sin aumentar la resistencia a la abrasión y al desgarre, o la resistencia a la tensión, y, de hecho,

aun a expensas de éstas, por otra parte, la rigidez en los compuestos reforzados puede disminuirse notablemente mediante la simple aplicación de un alargamiento previo.

Desde este punto se sobrentenderá que el reforzado implica la mejoría de la resistencia a la abrasión, la resistencia al desgarre, así como de la resistencia a la tensión, y también será posible observar que por lo general va acompañada del aumento en la rigidez. Esta última propiedad por sí sola no será considerada dentro del reforzado, aunque a causa de su importancia en la tecnología se indicarán algunas observaciones.

Cuando se provoca el reforzado existen algunos efectos secundarios que no deben descuidarse, es frecuente que al someter a proceso las cargas sin vulcanizar se manifiesten algunas dificultades y que además se presente el riesgo del chamuscado, por lo general, casi siempre disminuye la resiliencia, y como una consecuencia de esto será necesario tomar ciertas precauciones contra el peligro de la generación de calor en las condiciones dinámicas de servicio; el aumento del grado de reforzado da lugar a un cambio de las propiedades de los compuestos, es decir, el agrietamiento por flexión, el desarrollo de las grietas y del corte, la deformación permanente, la resistencia a la fatiga, y las propiedades eléctricas. Los cambios en cualquiera de estas características frecuentemente definen el límite de reforzado que es posible lograr.

Sin la propiedad de reforzado casi todos los polímeros únicamente son adecuados para ciertas aplicaciones sin importancia; estos polímeros tienen que mezclarse con otros materiales para obtener el grado de reforzado necesario para las condiciones de servicio requeridas.

Antes de proceder a clasificar estos materiales de reforzado es indispensable revisar los términos que se emplean para describirlos.

Actualmente se utiliza, con frecuencia, el nombre "carga de relleno" para designar a todos los materiales que se incorporan al caucho en cantidades lo

suficientemente grandes como para reducir la proporción del caucho necesario. Cuando poseen además la propiedad de reforzar se les denomina cargas de relleno reforzantes a activas; en el caso de que esta propiedad esté ausente se les da el nombre de carga de relleno inertes o inactivas. Otros términos que se utilizan son el de agente reforzante, ingrediente de refuerzo y material de refuerzo. En algunas ocasiones se denomina diligentes a las cargas de relleno inertes, o simplemente se nombran cargas de relleno en caso de que el contexto no admita lugar a dudas, originalmente la palabra "carga de relleno" tenía este significado limitado, pero el uso ha extendido su interpretación.

Los materiales de refuerzo pueden dividirse en tres clases:

- negros de humo
- materiales inorgánicos
- derivados orgánicos.

Dentro de los materiales inorgánicos se incluyen a las sílices finamente divididas los silicatos y las cargas de relleno inertes inorgánicas tales como la arcilla y el blanco de España.

Los negros de humo y las cargas de relleno inorgánicas se utilizan en la forma de partículas finamente divididas que retienen su identidad como partículas después de que se incorporan al polímero. La capacidad de reforzado de cada una de éstos aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, y el grado de reforzado que imparten se puede mejorar mediante el aumento de la cantidad de carga hasta una concentración óptima. Arriba de esta concentración el reforzado tiende a disminuir, no obstante que algunas de las propiedades, tal como la dureza puede seguir aumentando, y otras, por ejemplo la resiliencia, continúan disminuyendo.

A pesar de las cargas de relleno orgánica, o sea, el caucho ciclizado, las resinas de concentración superior en estireno y las resinas fenólicas, pueden añadirse o desarrollarse en el elastómero, en la forma de partículas aisladas para

lograr el reforzado al desgarre así como la rigidez, también pueden incorporarse en concentraciones mayores a las del negro de humo o a las cargas de relleno inorgánicas. Cuando las concentraciones son superiores, las partículas se unen y se transforman en una matriz continua en la cual las partículas o los fragmentos del caucho se dispersan. Las propiedades que tienen los compuestos de caucho y resinas son diferentes a las de los compuestos que contienen negros de humo o cargas de relleno inorgánicas, dichos compuestos con resinas pueden obtenerse con cualquier grado de dureza dentro del intervalo de blando hasta sumamente duro; y a pesar de esto, aun cuando el producto vulcanizado sea muy duro, la carga sin vulcanizar es blanda y su proceso no presenta dificultades.

La formación de los polímeros de inserción o de "injerto", también llamados de bloque, puede considerarse como un medio para lograr la rigidez y la mejoría de la resistencia al desgarre. Un polímero, tal como el caucho natural, puede activarse en la presencia de un monómero, por ejemplo, el metacrilato de metilo de tal modo que se forman radicales libres que inicien la polimerización del monómero. Posteriormente este monómero forma los bloques de polímero que se insertan o se incorporan a las moléculas del polímero inicial. Los polímeros de inserción de este tipo tienen características similares a las de los compuestos de caucho con resinas.

Para clasificar a los materiales de refuerzo de acuerdo con su orden de mérito, será necesario que exista una tendencia a desarrollar otras clasificaciones diferentes, que a su vez dependerán de si la resistencia a la abrasión o la resistencia al desgarre o la resistencia a la tensión se consideren la característica más importante de las tres propiedades implicadas.

Cuando se trata de definir cuál agente de refuerzo y qué cantidad se utilizará para un propósito particular, se deben tomar en cuenta otros factores técnicos diferentes al grado de reforzado necesario. Existen otras propiedades que el producto debe o no tener, y además se requiere que el manejo del material sin vulcanizar sea fácil y sin peligros en los procesos de manufactura. Asimismo, se

deberá disponer de una norma para el color, y normalmente también existirá un límite máximo para el costo.

### **5.4.1 NEGRO DE HUMO**

Los negros de humo son los materiales reforzantes de uso más frecuente, se producen en una gran variedad de grados. Estos materiales difieren en la forma como se preparan, en el tamaño de partícula, en las cantidades que contienen de otros componentes, particularmente de oxígeno y de hidrógeno, y en el grado con el cual sus partículas se agrupan en estructuras del tipo catenular.

Existen cinco métodos de manufactura.

#### **A. Proceso de canal, o de impacto contra superficies metálicas**

El gas natural se somete a la combustión en la forma de pequeñas flamas, las cuales se hacen incidir sobre canales de hierro en donde se deposita el carbón.

El tamaño de partículas del producto puede variar desde aproximadamente 10  $\mu$  hasta cerca de 30  $\mu$ . Los materiales con tamaños de partícula menores de 15  $\mu$  se utilizan en pinturas y barnices, pero no tienen aplicación en el caucho, presentan dificultades cuando se trata de mezclarlos con el caucho, y las cargas resultantes son duras y difíciles de someter a proceso. Los negros de humo del proceso de canal, cuyos tamaños de partícula se encuentran entre 17 y 23  $\mu$  pueden incorporarse al caucho, aunque la mezcla así formada no es fácil de someter a proceso, y se utilizan para obtener mezclar con la propiedad de conducción eléctrica. Los negros de humo del proceso de canal del tipo duro, medio y Easy (HPC, MPC y EPC), cuyos tamaños de partícula están comprendidos entre 24 y 33  $\mu$  constituyen los materiales más importantes para el caucho.

## **B. Negro de humo del proceso de horno**

Se obtienen a partir de la combustión del gas natural, de un aceite, o de una mezcla de ambos, en hornos con un suministro regulado de aire.

Todos los productos de este proceso pueden emplearse en la preparación de los compuestos de caucho. Los primeros tipos de estos negros de humo tenían tamaños de partícula mucho mayores que los correspondientes al de los negros de humo del proceso de canal que se producen ahora, pero actualmente los productos del proceso de horno pueden llegar a obtenerse con tamaños de partícula promedio tan pequeño como el de los negros de humo más finos del procedimiento de canal.

La mayor parte de los negros de humo que se utilizan en la industria del caucho se producen mediante el proceso de horno y el proceso de canal. Este último procedimiento se estableció desde hace mucho tiempo, pero está siendo sustituido por el proceso de horno por razones tanto de carácter técnico como económico.

En los otros tres procesos se obtiene el negro de lámpara, el negro térmico y el negro de acetileno, cada uno de los cuales tienen ciertos usos especiales, pero el consumo de estos es pequeño comparado con el de los negros de humo de los procedimientos de canal y de horno.

Con objeto de establecer las diferencias existentes entre los negros de humo estos.

Han sido divididos en cuatro clases tal como se muestra en la tabla. La amplitud de los valores indicados suministra una idea de la variación que existe entre los productos de diferentes compañías manufactureras.

**TABLA N° 5.6 Negros de humo de calidad adecuada para utilizarse en el caucho**

Tipo	Siglas	Diámetro de partícula promedio, * $\mu$	Área superficial* $m^2/g$	Porcentaje de materia volátil	pH	Índice del nigómetro
Negros de humo reforzantes.						
De súper abrasión del proceso de horno.	SAF	14 – 20	120 – 140	1	9 – 10	83 – 85
De súper abrasión intermedia del proceso de horno	ISAF	18 – 24	110 – 120	1	8.5 – 9.5	87 – 89
De abrasión superior al proceso de horno.	HAF	24 – 28	75 – 95	1	8-9	88 – 90
Duro del proceso de horno	HPC	22 – 25	100 – 110	5	3.7 – 4.0	82 – 84
Medio del proceso de canal	MPC	25-29	90 – 105	5	3.8 – 4.5	83 – 86
Tipo Easy del proceso de canal	EPC	29-33	80 – 95	5	3.8 – 5.0	85 – 87
Negros de humo semirreforzantes						
De extrusión rápida del proceso de horno.	FEF	30 – 50	45 – 70	< 1	9.0 – 9.5	92 – 96
Finamente dividido del proceso de horno.	FF	40 – 45	55 – 70	< 1	9.0 – 9.5	90 – 92
De uso general del proceso de horno.	GPF	50	45	< 1	9.0 – 9.5	96
De módulo superior del proceso de horno	HMF	45 – 65	30 – 60	< 1	9.0 – 10.0	93 – 96
Semirreforzante del proceso de horno	SRF	60 – 85	25 – 45	< 1	9.0 – 10.0	96 – 100
De lámpara.	LB	100 - 150	13 - 25	---	4	--
Negros de humo de conducción						
De superconducción del proceso de horno.	SCF	16-20	120	1 – 2	0.5	84 – 88
De conducción del proceso de horno.	CF	24	110	1 – 2	9.0	86 – 88
De conducción del proceso de canal.	CC	17 – 23	100 – 150	5	3.5 – 4.5	73 – 80
De acetileno.	—	40 - 55	40 - 70	< 1	7.9	92 - 96

Fuente: The Vandervilt Company Ltda.

## **C. NEGRO DE HUMO EN EL CAUCHO NATURAL**

### **a. Negro de humo reforzante**

Cuando se requiere obtener el máximo grado de reforzado, tal como es el caso de las bandas de rodamiento de los neumáticos o en las bandas de transporte para uso minero, generalmente se emplea cualquiera de los siguientes tipos de negros de humo.

- SAF: Negro de humo de súper abrasión del proceso de horno.
- ISAF: Negro de humo de súper abrasión intermedia del proceso de horno
- HAF: Negro de humo de abrasión superior del proceso de horno.
- HPC: Negro de humo duro del proceso de canal.
- MPC: Negro de humo medio del proceso de canal.
- EPC: Negro de humo del tipo Easy del proceso de canal.

Hasta después de la Segunda Guerra Mundial únicamente los tres negros de humo del proceso de canal se encontraban dentro de este grupo, y los tipos MPC y EPC eran los que más frecuentemente se utilizaban. Por varias razones fueron suplantados por los tipos HAF y el ISAF. Los tres negros de humo del proceso de horno se producen a partir de un aceite, y en el Reino Unido se elaboran los tipos ISAF y HAF.

### **b. Incorporación del negro de humo en el caucho natural**

El principal factor que debe tomarse en cuenta lo constituye la diferencia existente entre los productos del proceso de canal y los provenientes del proceso de horno en lo que respecta a la influencia de éstos en la velocidad de curado y de chamuscado.

Los negros de humo del proceso de canal tiende a retardar tanto el chamuscado como la vulcanización lo cual, por lo general, se cree que es motivado por el pH bajo de estos materiales (3-5). Es probable que el chamuscado que se presenta durante la vulcanización de las mezclas con negros de humo del

proceso de canal, se deba a la viscosidad superior de estas mezclas, ya que las concentraciones de las cargas son muy altas o también puede deberse al hecho de que contienen los grados de mayor finura (HPC o CC),

Debido a que el pH de los negros de humo del proceso de honro es alto (8 - 10), éstos presentan una mayor tendencia a provocar el chamuscado. Los primeros negros de humo de este tipo que se utilizaron (el SRF y posteriormente el HMF), a pesar de que tenían la propiedad de aumentar en mayor proporción la velocidad de vulcanización, en comparación de la que se podía lograr con los negros de humo del proceso de canal, no ocasionaron ninguna dificultad importante en lo que respecta al chamuscado, ya que la viscosidad de las mezclas era lo suficientemente baja como para que el proceso se llevara a cabo con facilidad; el calor generado durante el proceso es insuficiente para aumentar la temperatura de las mezclas hasta niveles peligrosos a los cuales sea posible que se manifieste el chamuscado.

Con la introducción del negro de humo del tipo HAF, como sustituto de los negros de humo del proceso de canal, el chamuscado se volvió un problema de gran importancia. La sustitución directa de los negros de humo del proceso de canal por los correspondientes al proceso de horno, sin cambiar el sistema de vulcanización, dio lugar a una reducción notable en el tiempo de chamuscado. El nivel de los aceleradores se ha reducido, con lo cual se ha logrado, aunque no lo suficiente cierta mejoría, y se han tratado de utilizar diferentes agentes de retardado pero sin obtener resultados satisfactorios.

Durante mucho tiempo este problema se ha solucionado mediante el uso de los aceleradores con un mayor tiempo de acción retardadora. Por ejemplo, el mercaptobenzotiazol (MBT), o sea, el acelerador que se utiliza con mucha frecuencia junto con los negros de humo del proceso de canal, ha sido reemplazado hasta cierto punto por el bisulfuro de mercaptobenzotiazil (SMBT), y aún más por la ciclo hexilbenzotiazilsulfenamida (CES), la e cual presenta algunas ventajas adicionales. En los compuestos donde se incluían los negros de humo del

proceso de canal, y que se obtenían para la manufactura de los neumáticos, era usual emplear 2.5-3 partes de azufre (con 100 de caucho natural) v 0.8-1.0 partes de MET; en el caso de los neumáticos que contienen negros de humo del proceso de horno parece ser que es bastante común emplear aproximadamente 2.5 partes de azufre y 0.5 partes de CBS.

#### **5.4.2 DISPERSIÓN**

El tamaño de partícula y el área superficial son dos características muy importantes de los agentes de reforzado, y de dichos factores depende en gran forma el reforzado que se suministre al producto vulcanizado. De este modo, si se desea aprovechar la máxima capacidad de reforzado que puede impartir la carga de relleno, ésta deberá dispersarse adecuadamente en tal forma que sus superficies se encuentren en contacto con el polímero.

A pesar de esto, algunas veces existe la duda de si la dispersión adecuada es realmente necesaria ya que existen muy pocas evidencias que demuestren la importancia de esto. Y a causa de que los intentos que se han llevado a cabo para obtener tales evidencias se pueden considerar como insatisfactorios. La variación del grado de dispersión puede lograrse por medio de cambios en el procedimiento de mezclado, los cuales por sí mismos pueden tener una influencia directa en las propiedades finales.

No debe confundirse la dispersión con el término distribución. Las partículas de la carga de relleno pueden estar bien dispersas, pero sin que representen una distribución uniforme en el caucho, y parece ser que la falta de uniformidad en la distribución no es necesariamente un factor adverso para lograr el reforzado siempre y cuando la dispersión sea adecuada.

El examen constante de la dispersión constituye un método útil para regular los procesos de mezclado tanto en el laboratorio como en la fábrica. Cuando no se efectúa esta inspección, la presencia de una mala dispersión puede dar lugar a una calidad baja en el producto de la fábrica o a que se obtengan conclusiones

erróneas a partir de los resultados provenientes de una investigación de laboratorio.

Frecuentemente se ha asegurado que los negros de humo del proceso de horno son más fáciles de dispersar, y que es más probable su grado de dispersión en el caucho natural en comparación con los tipos correspondientes al proceso de canal que se utilizan en el caucho.

La dispersión tiende a volverse más difícil a medida que disminuye el tamaño de partícula de los negros de humo. Este es uno de los factores que limita el uso de los negros de humo del tipo SAF, y la capacidad de adaptarse a la industria del caucho de los negros de humo de color con calidad superior, así como de los materiales que se emplean en la tintas.

#### **5.4.3 AGENTES DE REFORZADO INORGÁNICOS**

***En la actualidad no se ha llegado a producir ningún otro material que tenga la capacidad de reforzado que suministran los mejores negros de humo. Los esfuerzos para desarrollar un material de esta clase han sido intensificados durante los últimos años, y sin duda continuarán, ya sea para obtener productos de caucho reforzado con color, y además se espera producir un material reforzante de menor costo que los negros de humo y de mayor limpieza de manejo en la fábrica.***

Antes de la Segunda Guerra Mundial, los materiales diferentes a los negros de humo eran únicamente cargas de relleno inertes en el sentido original de la palabra. La arcilla, el yeso y el carbonato de magnesio, por ejemplo, causan la rigidez del caucho natural, pero no suministran ningún reforzado verdadero; el óxido de cinc, el óxido de hierro y el carbonato de calcio precipitado, proveen cierto grado de reforzado, aunque éste es mucho menor que el correspondiente a los negros de humo del proceso de canal. Durante la guerra se empezó a utilizar el silicato de calcio finamente dividido, primero en el caucho sintético y posteriormente en mezclas de caucho y resina.

Después de la guerra se han desarrollado sílices y silicatos de tamaños de partícula pequeños, cuya capacidad de reforzado es muy superior a la de cualquier otro material distinto a los negros de humo, pero dicha capacidad aún es bastante inferior a la de los negros de humo finamente divididos.

Los polímeros tales como el caucho SBR cuyas mezclas de goma tienen propiedades poco satisfactorias, son inútiles a menos de que se refuercen. Estos materiales no pueden mezclarse con las cargas de relleno inertes para lograr buenos resultados y antes de que se desarrollaran las sílices y los silicatos tenían que reforzarse con negro de humo, por lo tanto, las mezclas de color eran imprácticas.

#### **A. Cargas de relleno inertes**

Existe una gran diversidad de materiales diferentes a los negros de humo, y que se utilizan únicamente como agentes de dilución, ya que no puede decirse que suministren ningún grado de reforzado. Dentro de éstos se encuentran el yeso, la arcilla de china, las baritas, la tierra de diatomáceas, el talco, el litopón, el blanco de Espala y muchos otros.

La resistencia al desgarre de los compuestos que contienen estos materiales es ligeramente diferente al de la mezcla de goma; la resistencia a la abrasión tampoco es mejor y en algunos casos es menor.

Aun el efecto de provocar la rigidez es ligero, y se requiere concentraciones superiores para igualar la rigidez que tienen las mezclas con negro de humo del tipo HAF, otras de las propiedades físicas, incluyendo la resiliencia, tiene, por lo tanto, valores inferiores.

El carbonato de magnesio se comporta de una manera un poco diferente a la de casi todas las cargas de relleno inertes; provoca una notable rigidez del caucho natural, y tiene la ventaja de suministrar cierta resistencia a la abrasión que no disminuye apreciablemente a las temperaturas superiores.

## **B. Materiales de refuerzo de primer uso**

El óxido de cinc, el óxido de hierro y el carbonato de magnesio precipitado, a diferencia de las cargas de relleno inertes, si suministran cierto grado de reforzado, y eran los únicos materiales distintos a los negros de humo que se conocían antes del advenimiento de las sílices y los silicatos finamente divididos.

El óxido de cinc, que se utiliza ya sea como pigmento blanco o como agente de activación para casi todos los aceleradores orgánicos, puede mezclarse con el caucho natural, en concentraciones comprendidas aproximadamente entre 30 y 150 partes en peso, con objeto de mejorar la resistencia al desgarre. Tales compuestos tienen una resiliencia satisfactoria mayor que la que se logra con el negro de humo SRF, y casi igual a la de los compuestos con negro de humo MT y son ligeramente más blandos que las mezclas con negro de humo del tipo SRF. La resistencia al desgarre a temperaturas superiores es baja, semejante a la de los compuestos con cargas de relleno, y no se logra ninguna mejoría de la resistencia a la abrasión. La conductancia eléctrica específica es adecuada, y esta característica, junto con la resiliencia superior, mantiene baja la generación de calor en las condiciones de servicio dinámicas, además de evitar el peligro de que la resistencia al desgarre disminuya a causa de las temperaturas superiores; esto permite que el óxido de cinc se pueda utilizar, en concentraciones que generalmente son de 50-60 partes en peso en los compuestos para las carcasas de los neumáticos.- aunque su uso ya no es tan frecuente como lo era hace 25 años o más, puesto que los negros de humo del proceso de horno son los que actualmente tienen mayor empleo. Los negros de humo del proceso de horno suministran una resiliencia inferior y la generación de calor es mayor a diferencia del óxido de cinc, pero en compensación proveen de una resistencia al desgarre que es bastante superior a las temperaturas superiores, y además, a causa de que el peso específico de óxido de cinc es mucho mayor (5.5 comparado con 1.8 del negro de humo) dan lugar a compuestos que son más ligeros.

El óxido de hierro (óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) puede utilizarse como pigmento rojo o, en concentraciones hasta de 150 partes en peso, como un agente de reforzado débil para el caucho natural. La resistencia al desgarre de tales compuestos a la temperatura ambiente es similar a la que se obtiene con el óxido de cinc; a las temperaturas superiores es más satisfactoria. La dureza es semejante a la de las mezclas con óxido de cinc; la resiliencia es menor, y puede considerarse semejante a la que se logra con el negro de humo del tipo SRF. La resistencia a la abrasión es ligeramente superior a la de la mezcla de goma. Igual que el óxido de cinc, el óxido de hierro tiene la desventaja de poseer un peso específico alto (5.0).

El carbonato de calcio precipitado está constituido por partículas más finas y esféricas que las correspondientes al yeso natural, y generalmente se somete a tratamiento con un ácido graso tal como el esteárico. El principal efecto radica en la mejoría de la resistencia al desgarre; ésta tiene valores mucho más satisfactorios, comparada con la que se logra con el yeso. Y casi semejantes a los del óxido de cinc, aunque dicha propiedad disminuye rápidamente a temperaturas superiores en forma parecida a como se manifiesta en el caso del óxido de cinc. Con la misma carga en volumen de carbonato de calcio precipitado, las mezclas que lo contienen son ligeramente más blandas a diferencia de las que contienen el óxido de cinc, siendo la resiliencia similar. La resistencia a la abrasión es menor que la de las mezclas de goma. El peso específico (2.5) es mucho menor que el del óxido de cinc o del óxido de hierro.

Estos tres materiales, es decir, el óxido de cinc, el óxido de hierro y el carbonato de calcio precipitado, tienen otras ventajas que no poseen las demás cargas de relleno distintas a los negros de humo; la rigidez permanente de los compuestos que contienen a estos materiales es baja, y aumenta menos con la concentración de la carga. Sin embargo, igual que en el caso de las cargas de relleno inertes, dichos materiales no aumentan la resistencia a la tensión de las mezclas constituidas por goma de caucho natural.

### **C. Materiales reforzantes de uso actual**

Durante los últimos años se ha logrado que la sílice, el silicato de calcio y el silicato de aluminio, se puedan obtener con un tamaño de partícula similar al de los negros de humo reforzantes. Los silicatos se preparan por precipitación, y las sílices ya sea por precipitación o mediante un método de combustión, semejante al proceso de impacto que se utiliza para la manufactura del negro de humo del procedimiento de canal. Pero en el cual la materia prima la constituye el tetracloruro de silicio.

Todos estos materiales se emplean con mucha frecuencia, ya sea aislados, en forma combinada dos o más de ellos, o uno de éstos junto con la arcilla o el yeso para reducir el costo. Dichos productos pueden incorporarse en las mezclas basadas tanto en el caucho natural como de caucho SBR o en una mezcla basada en ambos cauchos, y en los compuestos de caucho y resina ya que pueden reforzar a cualquiera de estos sistemas de elastómeros.

### **D. Sílice**

Frecuentemente se ha considerado que las sílices tienen una capacidad de reforzado similar a la de los negros de humo. Esto es verdadero hasta cierto punto: las sílices con tamaños de partícula entre 15 y 25  $\mu$ m pueden suministrar aproximadamente el 90% de la resistencia al desgarre que se logra con el negro de humo del tipo HM, ya sea a la temperatura ambiente o superiores, y además también es posible que la resistencia a la tensión sea alta aunque no de la misma magnitud. Sin embargo, la resistencia a la abrasión solamente es del 60 % con respecto a la que se obtiene con el negro de humo HAF o aproximadamente ,0% de la que suministra el negro de humo MPC aunque se ha asegurado que estos valores pueden ser mayores.

No obstante que la resistencia a la abrasión es definitivamente mucho menor, en comparación con la que se logra con los negros de humo reforzantes o con los negros de humo del tipo FEF y FF, aun cuando existe cierta duda acerca

de si la capacidad de aumentar la resistencia a la abrasión hasta un grado mayor que el correspondiente a los negros de humo tales como el SRF, el HMF o el GPF, es bastante superior a la que imparte cualquiera de los otros materiales que se conocen y que son distintos a los negros de humo.

Las mezclas que contienen sílice difieren de los compuestos con negro de humo principalmente en lo que respecta a la dureza, el módulo y el alargamiento a la ruptura, especialmente en el caso de que las cargas sean altas. Cuando la concentración es de 50 partes en peso. El módulo a 300% puede ser tan bajo como 55 Kg./cm<sup>2</sup>., comparado con el valor aproximado de 120 Kg./cm<sup>2</sup>. para el negro de humo HAF, el alargamiento a la ruptura es de 700% en comparación de 500% y la dureza es de 75° B.S. mientras que la del HAF es de 65° B.S.

Se ha asegurado que una cantidad tal como dos quintos del negro de humo, en un compuesto para banda de rodamiento de neumático, puede reemplazarse por un volumen igual de sílice con una pérdida de resistencia a la abrasión de únicamente 5% o menos. Esta pérdida es mucho menor que la de 12-16%, valor que corresponde a la que se esperaría obtener por haber sustituido esta cantidad de negro de humo, así como por la resistencia a la abrasión relativa de la sílice y de los negros de humo reforzantes. La resiliencia y la generación de calor se mejoran mediante esta sustitución, y el desgarrar se puede lograr que sea más radial. El desgarrar radial de estos compuestos dio lugar a que Wolf señalara que las mezclas de negro de humo y sílice pueden reducir el corte y el desmenuzamiento de las llantas de los vehículos de carretera, aunque esto todavía tiene que confirmarse.

Las concentraciones superiores de sílices finamente divididas son difíciles de incorporar en el caucho, ya que la mezcla se seca y se vuelve dura. El calor generado durante el mezclado es casi tan alto como el que se desprende de los negros de humo reforzantes del proceso de horno, pero el chamuscado no presenta ninguna dificultad a causa de las características de curado lento que poseen las mezclas de sílice. Generalmente la dispersión es adecuada. La

incorporación de pequeñas cantidades de sílice, en concentraciones menores de 10 partes. Y las cuales son difíciles de someter a la extrusión, pueden eliminar algunas de las dificultades y mejorar el grado de dispersión de otras cargas de relleno que se encuentren presentes, sin que se afecten las propiedades del producto vulcanizado.

El principal problema que se manifiesta en el mezclado de la sílice lo constituye la tendencia a adsorber los aceleradores. Y en esta forma a retardar la vulcanización. Esta dificultad puede eliminarse mediante el aumento del contenido de acelerador hasta aproximadamente el 3% con respecto al polímero, o aumentándolo hasta 2.0-2.5% adicionando además 1-2% de glicol (etilen o propilenglicol), o de una amina (Trietanolamina). Desafortunadamente los aumentos de la concentración del acelerador tienen un efecto notable en el costo. Los niveles de aceleración menores al indicado anteriormente aún pueden dar lugar a un grado adecuado de propiedades después de someter la mezcla a un tiempo de curado satisfactorio, aunque la deformación de compresión es más bien superior y la dureza es baja.

El bisulfuro de mercaptobenzotiazil (SMBT) y la ciclo hexilbenzo tiazil sulfena\_ mida (CBS) parecen ser los aceleradores que se utilizan más frecuentemente con la sílice; el mercaptobenzotiazol (MBT) es inadecuado, ya que da origen a propiedades físicas que no son satisfactorias. La CBS puede utilizarse aislada (hasta 3%) o junto con 0.2% de bisulfuro de tetrametiltiuramo (TMT); el SMBT se emplea con mayor frecuencia, en combinación con la diortotolilguanidina (DOTG) y la trietanolamina. en una concentración aproximada de 1 % de cada uno de ellos. o con alguna combinación de la DPG o el TMT. la hexametiltetramina (HMT) y la trietanolamina o con alguno de los glicoles. Las cantidades que se han indicado únicamente deben considerarse como datos aproximados, ya que éstos tendrán que modificarse de acuerdo con las diferentes capacidades de adsorción de las sílices provenientes de diferentes fuentes de suministro. La incorporación del glicol o de la trietanolamina también da lugar a una mejoría en la operación de

mezclado y en el proceso; la adición de la sílice se vuelve más fácil, se genera menos energía calorífica y se reduce la viscosidad.

### **E. Silicatos**

Los silicatos de aluminio y de calcio precipitados poseen una menor capacidad de reforzado que la correspondiente a la sílice, pero de cualquier manera son superiores a los otros materiales distintos de los negros de humo. El silicato de aluminio suministra un grado de reforzado mayor que el del silicato de calcio. Con respecto a la resistencia al desgarre que se logra con el negro de humo del tipo HAF el silicato de aluminio suministra un nivel equivalente al 80%, y el silicato de calcio un 60%; la resistencia a la tensión es casi tan alta como la que imparte el negro de humo HAF o la sílice. La resistencia a la abrasión es de solamente 30-40% de la que puede esperarse con las mezclas de HAF.

Generalmente las mezclas con silicato de aluminio tienen cerca de 5° B.S. y en las correspondientes al silicato de calcio se obtienen aproximadamente, 10° B.S. menos de dureza con respecto a los compuestos que contienen negro de humo HM. La operación de mezclado, y el proceso de los compuestos con carga de silicatos, no presenta tantas dificultades como en el caso de la sílice, y el problema relacionado con la adsorción de los aceleradores tampoco es de tanta importancia como para hacer necesario el uso de concentraciones superiores de acelerador.

### **F. Tratamiento térmico de las mezclas de sílice**

Las propiedades de las mezclas de caucho butílico con carga de sílice, en forma análoga a las que contienen negro de humo, pueden mejorarse mediante el tratamiento térmico. La misma observación puede aplicarse al caso de los compuestos de caucho SBR con carga de sílice. Tanto la resistencia a la tensión como la resiliencia aumentan si, en la forma de una etapa inicial en el y proceso de mezclado, se trata térmicamente un lote maestro del polímero y de sílice hidratada tal como el Hi-Sil. Gessler y Rehner aseguran que este procedimiento

también permite obtener una resistencia a la abrasión semejante a la que se logra con los negros de humo del proceso de canal.

En el caso del caucho butílico, el lote maestro constituido por 100 partes de polímero 2 de ácido esteárico y 3 de glicol, junto con la sílice y un agente de promoción, se mezclan en un molino caliente durante 20 min. A una temperatura comprendida entre 150 y 155°C, o en un mezclador Bambury por un tiempo de 8-12 min. A una temperatura dentro del intervalo de 210 a 220°C. El tratamiento térmico con vapor de agua, tal como se utiliza en los métodos estático y cíclico que se desarrollaron para las mezclas con cargas de negro de humo, no puede aplicarse a las mezclas con sílice, debido a que la sílice absorbe agua rápidamente y el lote se fragmenta.

Si se utiliza la p-quinonadioxima o el p-nitrosobenceno como agente de promoción, la mezcla se chamusca con facilidad, aunque este riesgo se puede reducir bastante por medio del dibenzoato de p-quinonadioxima (Dibenzo GMF). A diferencia del negro de humo, la sílice requiere cierta concentración del agente de promoción, la cual depende de la carga de sílice - 40 partes de sílice y 100 de caucho butílico requieren de 0.6 partes de Dibenzo GMF, para 50 partes se hace necesario 1.0 parte del agente promotor, y 70 partes necesitan 2.0 partes.

Los lotes maestros de caucho LTP, SBR y sílice reaccionan al tratamiento térmico aun sin la presencia del agente de promoción, pero la presencia del Dibenzo GMF mejora este efecto. Tanto la resistencia a la tensión como el módulo aumentan, y la dureza disminuye, igual que en el caso del caucho butílico, el tratamiento térmico consiste en el remolido, el cual se efectúa en un molino abierto durante 20 min. a una temperatura comprendida entre 150 y 155°C. Si la Operación se lleva a cabo en una mezcla Bambury, la temperatura debe mantenerse abajo de 150°C; si se permite que ésta aumente, lo cual se verifica con facilidad, se presentará el peligro de que la mezcla se queme. La alteración de las superficies de partícula de la sílice con un organohalosilano, tal como el ciclopentadieniltriclorosilano, mejora la resiliencia de las mezclas de caucho

butilico-sílice sin necesidad del tratamiento térmico, y cuando se aplica este último, la resistencia a la tensión y el módulo, aumentan sin que se requiera el uso del agente de promoción. A pesar de esto, ya sea en el caucho natural o en el caucho SBR, esta alteración de la sílice no influye en los efectos del tratamiento térmico.

#### **5.4.4 AGENTES ORGÁNICOS DE REFORZADO**

Los agentes orgánicos de reforzado incluyen a los materiales, tales como las resinas fenólicas, las resinas amínicas y de alto contenido en estireno, el caucho ciclizado y la **lignina**. Las partículas de estos agentes son menos rígidas y más parecidas a las del caucho a comparación de las del negro de humo o los materiales inorgánicos; a las temperaturas de proceso dos o más partículas que se junten pueden dar origen a una sola partícula. Este comportamiento diferente facilita la obtención de otras propiedades físicas en el compuesto de caucho.

El caucho puede aceptar la incorporación de mayores cargas de materiales orgánicos que de inorgánicos o de negro de humo, y cuando las concentraciones de las cargas son lo suficientemente altas, las fases se invierten y además se provoca la dispersión de fragmentos aislados de caucho en el material reforzado orgánico. A pesar de la dureza del producto vulcanizado, la mezcla antes de someterse al curado es blanda y fácil de sujetarse a proceso. **La resistencia al desgarrar y la resistencia a la tensión pueden ser tan altas como en el caso de las mezclas con carga de negro de humo y con propiedades satisfactorias**, pero la resistencia a la abrasión no alcanza el nivel de estas últimas mezclas. Los compuestos que tienen la misma rigidez y resistencia, que aquellos con carga de negro de humo o con cargas de relleno inorgánicas, poseen la ventaja de ser más ligeras en peso.

Las resinas de estireno-butadieno, con un componente de concentración superior en estireno, se están empleando actualmente con mucha frecuencia en la manufactura de calzado. Tales compuestos de caucho-resina pueden obtenerse con el mismo aspecto y características de esfuerzo-deformación que los

correspondientes a la piel, y además con una resistencia al desgaste más satisfactoria.

#### **A. Resinas susceptibles de endurecerse**

Las resinas de policondensación, o que pueden endurecerse, de las cuales existe una gran diversidad, tienen efecto sobre muchos polímeros, tanto como termorreguladores, plastificantes de vulcanización o como agentes de reforzado. Los dos grupos más importantes de estos materiales lo constituyen las resinas fenólicas y las resinas amínicas. Las resinas fenólicas son productos de la condensación entre los fenoles y los aldehídos. Las resinas amínicas se obtienen por la condensación de la urea, la tiourea la anilina o la melamina con un aldehído.

En la preparación de los compuestos de caucho, inicialmente las resinas fenólicas eran utilizadas con el caucho nitrilado, tal como el Buna-N, con los cuales eran más compatibles a diferencia del caucho natural o del caucho SBR. Dichas resinas aumentan la resistencia a la tensión y la dureza, reducen el alargamiento a la ruptura y facilitan el proceso de la mezcla sin vulcanizar.

Las resinas fenólicas de condensación total no pueden mezclarse adecuadamente con el caucho natural o con el caucho SBR, pero se ha demostrado que esta dificultad puede eliminarse si se incorpora en el elastómero la resina en un estado semiendurecido a una temperatura comprendida entre 70 y 90°C, la cual es demasiado baja como para provocar el endurecimiento rápido de la resina en caso de que esto fuera factible, además de añadir la hexametileno-terramina (HMT) si fuera necesario, y posteriormente elevar la temperatura hasta un valor tal que se lleve a cabo el endurecimiento, 120 – 180°C, al mismo tiempo que se continúa sometiendo a proceso la mezcla en el molino o en el mezclador Bambury. Es necesario añadir la HMT con objeto de suministrar una mayor cantidad de formaldehído cuando se aumenta la temperatura; esto sólo se efectúa cuando se utilizan las resinas novolak, pero no es indispensable en el caso de las resinas fenólicas.

Las resinas pueden añadirse a los elastómeros en concentraciones hasta de partes iguales de resina y elastómero. Cuando la concentración se encuentra cercana a menos de 50 partes en peso de resina por cada 100 de elastómero, el producto es semejante al caucho, y además tiene una resistencia al desgarre y a la tensión que son satisfactorias; los valores de estas propiedades son menores que para los compuestos con cargas de negro de humo, pero la resiliencia es mayor. A medida que se incrementa la concentración arriba de 50 partes de resina, el compuesto se vuelve más duro y con mayor semejanza a la piel, y cuando la proporción es de 90-100 partes se obtiene un producto parecido al plástico rígido, pero con una resistencia al impacto mejor que cualquiera de estos últimos. El proceso no presenta dificultades, y se puede utilizar el equipo normal para el caucho efectuando la operación con mezclas cuya proporción sea hasta de partes iguales de cada uno; arriba de éstas se obtienen compuestos pulverulentos que en algunas ocasiones es posible empleados como polvos de moldeo.

Las mezclas de caucho y resina se pueden reforzar o cargar con negros de humo u otros materiales inorgánicos. En caso de que se añada negro de humo no se logran los mismos niveles de resistencia a la abrasión y de resistencia al desgarre como en los compuestos de caucho con la carga óptima de negro de humo, pero se pueden obtener **valores satisfactorios** de estas propiedades junto con una resiliencia superior, además de que el proceso es más fácil en comparación de cuando se utilizara únicamente el negro de humo para reforzar el elastómero.

Es posible obtener productos coloreados y con un reforzado adecuado, especialmente cuando se adiciona, la sílice, el silicato de aluminio o el silicato de calcio. Casi todas las resinas fenólicas dan origen a productos teñidos de amarillo o café; si esto constituyera un efecto nocivo para el color final que se requiere, tal como sena en el caso de que fuera necesario lograr un color claro, es mejor emplear la resina urea-formaldehído que origina una mezcla base más bien blanca.

## B. Resinas de alto contenido en estireno

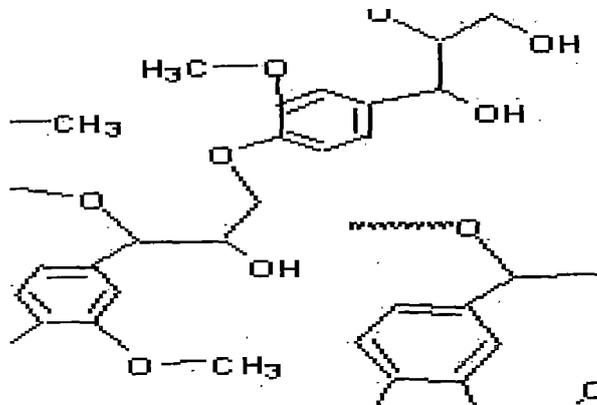
Los copolímeros del estireno de butadieno que contienen más de 50% de estireno (el caucho SER generalmente contiene aproximadamente el 25%), o el poliestireno (100% de estireno), pueden mezclarse con el caucho natural o el caucho SBR para dar origen a mezclas duras, tiesas y parecidas a la piel, cuya resistencia al desgarre y resistencia al uso son adecuadas para el calzado. Es posible obtener productos cuyas propiedades aspecto sean muy semejantes a los de la piel, pero con una resistencia al desgaste que es aun superior.

## C. Resinas de cumarona

Cuando se adicionan las resinas de cumarona a las mezclas que contienen cargas de relleno, tal como la arcilla o el carbonato de magnesio, se pueden mejorar la resistencia al desgarre y la resistencia a la tensión, así como también las facilidades de llevar a cabo el proceso.

## D. Lignina

La lignina es el constituyente intercelular incrustante o cementante de las células fibrosas de los vegetales. Se concentra en la lámina media y funciona prácticamente como relleno para impartir rigidez al tallo de la planta. El segundo elemento en importancia de la composición vegetal.



La lignina representa el 30 % de los componentes del vegetal. Si se eliminan las celulosas, los carbohidratos, los azúcares, las sales inorgánicas y las proteínas, solo resta esa sustancia péptica que será preciso separar por medio de procesos químicos para obtener la pulpa. La lignina puede reforzar el caucho natural, pero el nivel de reforzado depende mucho de la forma como se **mezclen la lignina y el caucho.**

La lignina se obtiene en dos formas como un subproducto de la manufactura del papel a partir de la pulpa de madera: la lignina-ácido sulfónico del proceso con sulfito para la obtención del papel de periódico, y la lignina del proceso alcalino. La segunda de éstas es la más útil en el caucho. El reforzado se logra obtener mediante el remolido del caucho y la lignina.

## **5.5.- PROCESAMIENTO DE CAUCHO NATURAL**

En la fabricación moderna de artículos de caucho natural se trata el caucho en máquinas con otras sustancias. La mezcla se procesa mecánicamente sobre una base o se moldea, colocándose luego en moldes para su posterior vulcanizado. Las fuentes principales del caucho puro son las láminas y planchas del látex de las plantaciones del árbol Hevea, además del látex no coagulado empleado en algunas industrias. El caucho reciclado, calentado con álcali durante 12 o 30 horas, puede emplearse como adulterante del caucho crudo para rebajar el precio final del producto. La cantidad de caucho reciclado que se puede utilizar dependerá de la calidad del artículo que se quiera fabricar.

### **5.5.1 ADITIVOS**

En la mayoría de los casos, el caucho bruto se mezcla con numerosas sustancias que modifican sus características. Existen sustancias aditivas que estiran el caucho pero no lo endurecen materialmente, como el carbonato de calcio y la baritina o sulfato de bario. Otros aditivos reforzantes también se añaden

para dar dureza al producto final, como el negro de humo, óxido de cinc, carbonato de magnesio y ciertas arcillas.

Otras sustancias que se emplean son pigmentos, como el óxido de cinc, el litopón y muchos tintes orgánicos, y ablandadores, que se usan cuando el caucho es demasiado rígido para mezclarse con otras sustancias, como son ciertos derivados del petróleo (aceites y ceras), la brea de pino o los ácidos grasos.

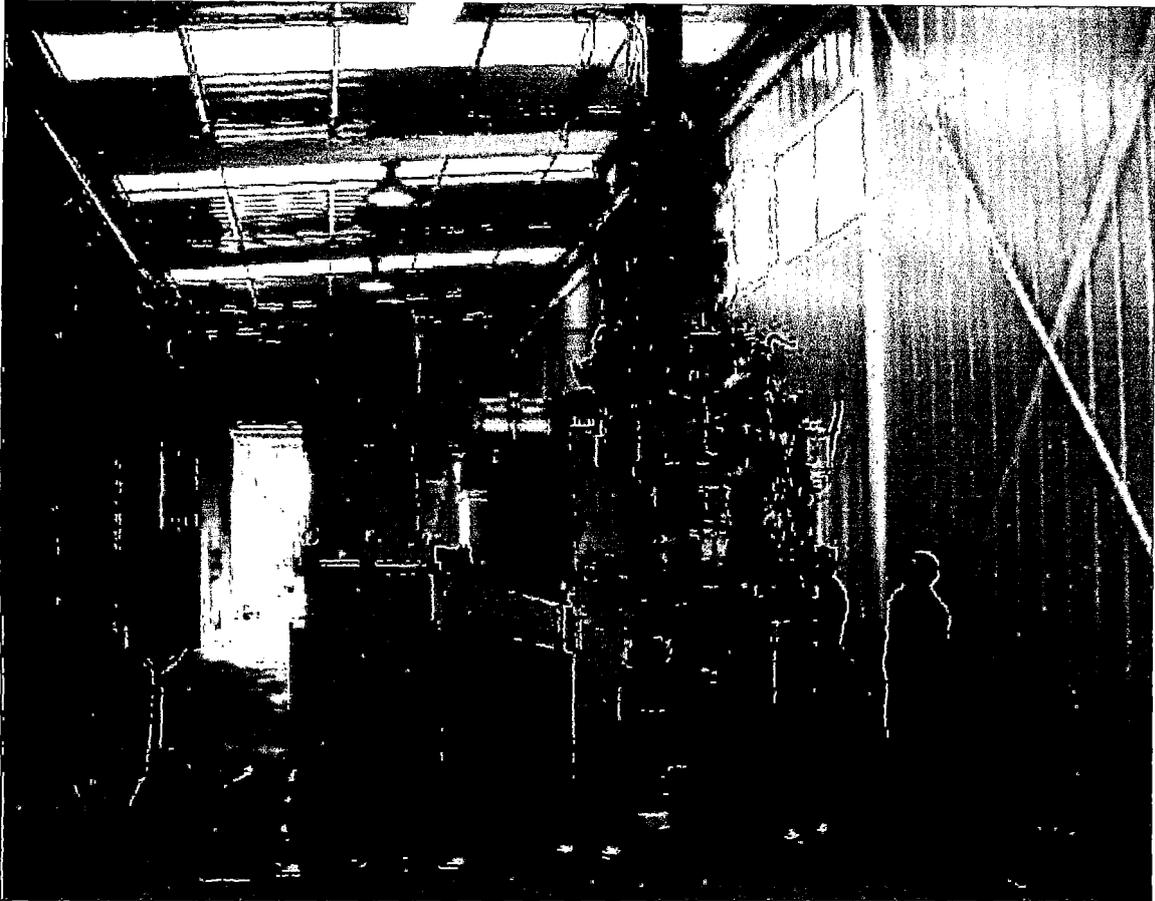
El principal agente vulcanizante sigue siendo el azufre. El selenio y el telurio también se emplean, pero generalmente con una elevada proporción de azufre. En la fase de calentamiento del proceso de vulcanización, se mezcla el azufre con el caucho a la vez que con el resto de aditivos.

La proporción azufre-caucho varía entre un 1:40 para el caucho blando hasta un 1:1 en el caucho duro. La vulcanización en frío, que se utiliza para fabricar artículos de caucho blando como guantes y artículos de lencería, se lleva a cabo por exposición al vapor de cloruro de azufre ( $S_2Cl_2$ ).

Los agentes aceleradores de la vulcanización que se empleaban en un principio eran solamente óxidos metálicos como el blanco de plomo y la cal. A partir de los descubrimientos de Oenslager se empezaron a utilizar una gran variedad de aminas orgánicas.

### **5.5.2 MAQUINAS MASTICADORAS**

Antes de mezclarlo con otras sustancias, el caucho es sometido a un proceso de trituración, llamado masticación el cual se da en la maquina llamada Bambury, que lo vuelve suave, pegajoso y plástico. En este estado el caucho está en mejores condiciones para mezclarse con otras sustancias como pigmentos, agentes vulcanizantes y otros aditivos secos.



**Fig. 5.4 Bambury - mixer**

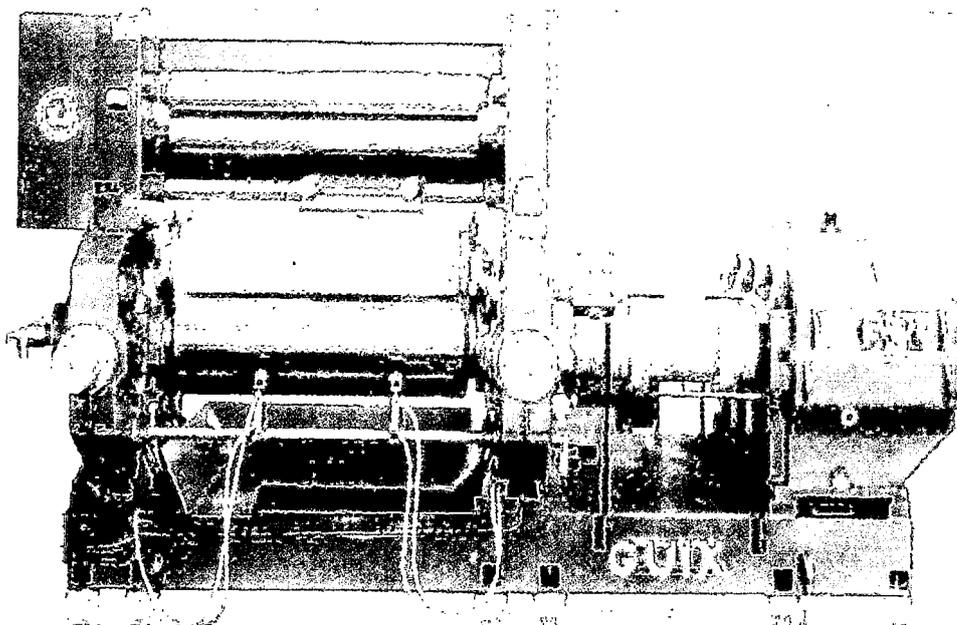
Fuente: Fotografía Propia

### **5.5.3 MAQUINAS MEZCLADORAS**

El siguiente paso del proceso son las máquinas mezcladoras. Éstas se asemejan a las máquinas masticadoras, ya que en ambos casos tienen dos rodillos, pero en las mezcladoras estos giran en direcciones opuestas, y en las masticadoras los rodillos giran en la misma dirección pero a diferente velocidad. También se utilizan máquinas mezcladoras de cilindros cerrados, para elaborar disoluciones y pegamentos de caucho mezclado con disolventes.

Estos productos líquidos del caucho se emplean en tejidos impermeables y en artículos a los que se da forma introduciendo un molde en la disolución, como

en el caso de los guantes de goma. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los ingredientes se mezclan en frío para su posterior satinación, extrusión u otro proceso previo a la vulcanización.



**Fig. .5.5 Calandria**

Fuente: Folleto - Empresa Cauchos y Poliuretanos

#### **5.5.4 SATINACIÓN**

Una vez plastificado y mezclado con otros ingredientes, el caucho pasa a un proceso de satinación o extrusión, dependiendo del uso que se le quiera dar.

Las satinadoras son máquinas que consisten en tres, cuatro o cinco rodillos del mismo diámetro. La velocidad de rotación y la distancia entre los rodillos son regulables, según el producto que se desee elaborar. Las satinadoras se usan para producir láminas de caucho con o sin dibujos, como las estrías en los neumáticos de los automóviles; para comprimir el caucho y darle textura de tejidos o cuerdas, y para revestimiento del caucho con más capas. Los productos obtenidos con las satinadoras pasan generalmente por otros procesos, como en el caso de la fabricación de neumáticos, antes de su vulcanización.

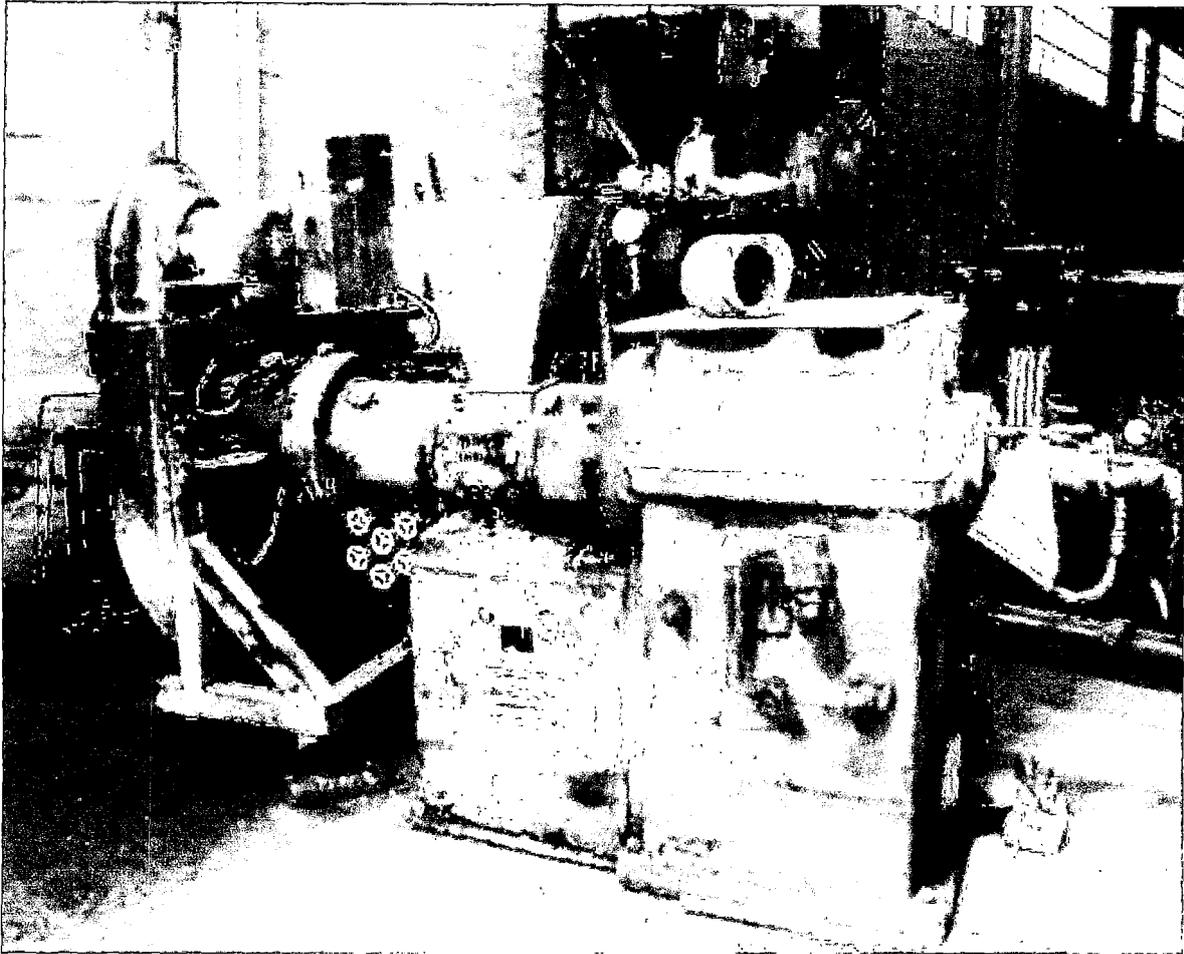


**Fig. 5.6 Laminadora de tres cilindros**

Fuente: Fotografía Propia

### **5.5.5 EXTRUSIÓN**

En este proceso se prensa el caucho a través de troqueles, haciendo tiras aplastadas, tubulares o de una forma determinada. Se emplea este proceso en la fabricación de tuberías, mangueras y en productos para sellar puertas y ventanas. También existen procesos de extrusión específicos para el revestimiento de fibras en forma de tubo para mangueras a presión.



**Fig. 5.7 Extruder**

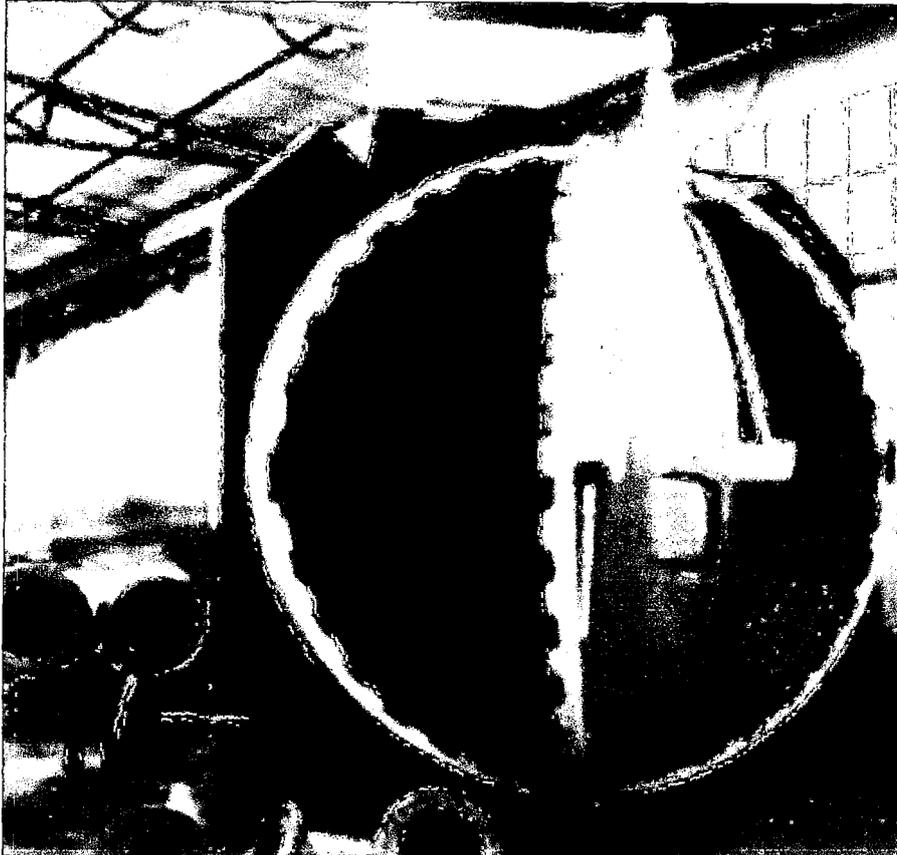
Fuente: Fotografía Propia

### **5.5.6 VULCANIZACIÓN**

Una vez fabricados, la mayoría de los productos del caucho se vulcanizan bajo presión y alta temperatura. Muchos productos se vulcanizan en moldes y se comprimen en presas hidráulicas, aunque la presión necesaria para una vulcanización eficaz se puede conseguir sometiendo el caucho a la presión externa o interna del vapor durante el calentamiento.

Algunos tipos de mangueras para jardinería están revestidas con plomo, y se vulcanizan haciendo pasar vapor a alta presión por la abertura de la manguera,

comprimiéndose la manguera de caucho contra el plomo. Una vez acabado el proceso, el plomo se saca de la manguera y se funde para volverlo a usar. Del mismo modo se emplea el revestimiento de estaño para producir ciertos tipos de aislamiento eléctrico de alta capacidad.



**Fig. 5.8 Autoclave**

Fuente: Fotografía Propia

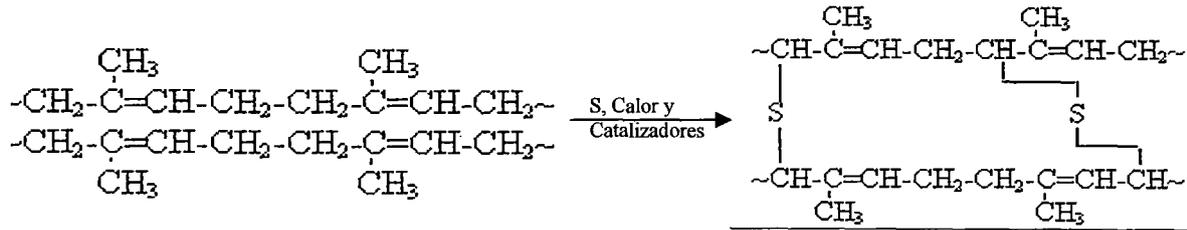
La vulcanización es un proceso mediante el cual se calienta el caucho crudo en presencia de azufre, con el fin de volverlo más duro y resistente al frío. Fue descubierto por Charles Goodyear en 1839 por accidente, al volcar un recipiente de azufre(s) y caucho encima de una estufa. Esta mezcla se endureció y se volvió impermeable, a la que llamo vulcanización en honor al dios Vulcano.

Durante la vulcanización, los polímeros lineales paralelos cercanos constituyen puentes de entrecruzamiento entre sí. El resultado final es que las moléculas elásticas de caucho quedan unidas entre sí a una mayor o menor extensión. Esto forma un caucho más estable, duro, mucho más durable, más resistente al ataque químico y sin perder la elasticidad natural. También transforma la superficie pegajosa del material a una superficie suave que no se adhiere al metal o a los sustratos plásticos

La vulcanización es un proceso de cura irreversible y debe ser fuertemente contrastado con los procesos termoplásticos que caracterizan el comportamiento de la vasta mayoría de los polímeros modernos. Este proceso irreversible define a los cauchos curados como materiales termorígidos (no se derriten con el calor) y los saca de la categoría de los termoplásticos (como el polietileno y el polipropileno).

Usualmente el entrecruzamiento químico es realizado con azufre, el azufre es un material con singulares propiedades. En determinadas circunstancias, formará cadenas de sus propios átomos. El carbono y el silicio pueden formar también esas cadenas. El proceso de vulcanización hace uso de este fenómeno. A lo largo de la molécula del caucho, hay un número de sitios que son atractivos para los átomos de azufre. Son los llamados sitios de cura. En cada sitio de cura, un átomo de azufre se puede unir a sí mismo, y a partir de allí la cadena de átomos de azufre puede crecer hasta que alcance el sitio de cura de otra molécula. Estos puentes de azufre son usualmente de 2 a 10 átomos de largo, en contraste con los polímeros más comunes en los que la "columna vertebral" de carbonos pueden ser varios miles de veces de larga.

La reacción que se genera en el momento de vulcanizado es el siguiente:



## 5.6. APLICACIONES DEL CAUCHO

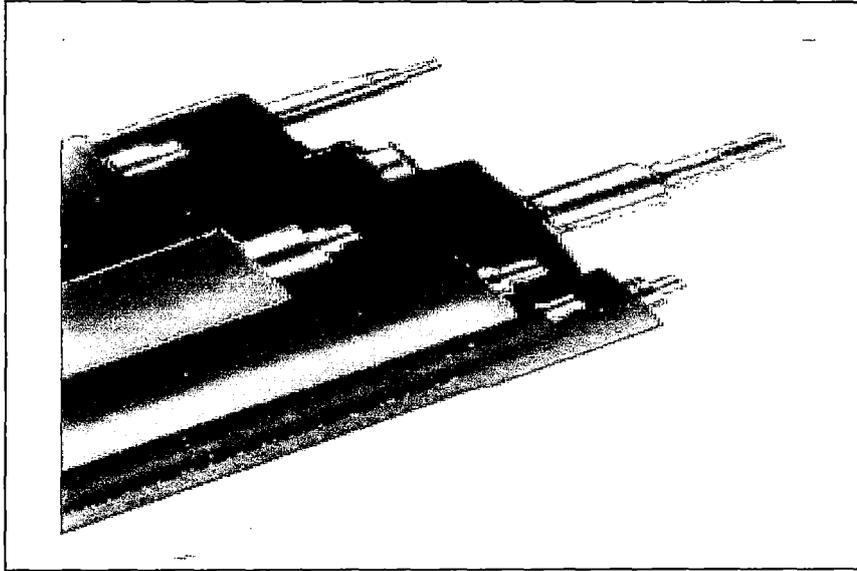
Comparado con el caucho vulcanizado, el caucho no tratado tiene muy pocas aplicaciones. Se usa en cementos, cintas aislantes, cintas adhesivas y como aislante en mantas y zapatos. El caucho vulcanizado tiene otras muchas aplicaciones. Por su resistencia a la abrasión, el caucho blando se utiliza en los dibujos de los neumáticos de los automóviles y en las cintas transportadoras; el caucho duro se emplea para fabricar carcasas de equipos de bombeo y tuberías utilizadas para perforaciones con lodos abrasivos. Por su flexibilidad, se utiliza frecuentemente para fabricar mangueras, neumáticos y rodillos para una amplia variedad de máquinas, desde los rodillos para escurrir la ropa hasta los instalados en las rotativas e imprentas. Por su elasticidad se usa en varios tipos de amortiguadores y mecanismos de las carcasas de máquinas para reducir las vibraciones. Al ser relativamente impermeable a los gases se emplea para fabricar mangueras de aire, globos y colchones. Su resistencia al agua y a la mayoría de los productos químicos líquidos se aprovecha 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, el caucho blando se utiliza en materiales aislantes, guantes protectores, zapatos y mantas, y el caucho duro se usa para las carcasas de teléfonos, piezas de aparatos de radio, medidores y otros instrumentos eléctricos.

Aplicaciones del Caucho en la Industria y Minería:

## 5.6.1 APLICACIONES DEL CAUCHO EN LA INDUSTRIA

### A. TEXTILES

Rodillos Antiestáticos, Exprimidores, Mercerizadores, Secadores, Jaladores de Tela, ruedas, cojinetes, acoples; bases de soporte, bridas, frisas, y amortiguadores y diafragmas; mangas con lona y sin lona.



**Fig. 5.9 Rodillos exprimidores**

Fuente: Folleto Empresa "Cauchos y Poliuretanos"

### B. GRAFICAS

Rodillos blandos y ebonita; ruedas y regletas.

### C. PLASTICOS

Rodillos plastificadores, impresores, laminadores dieléctricos, jaladores de manga y ruedas.

### D. PAPELERAS

Rodillos, gofradora, ebonita, amortiguadores, diafragmas, empaquetaduras, ruedas, retenes, tapones, válvulas y Orring's.

### E. LAMINADORAS

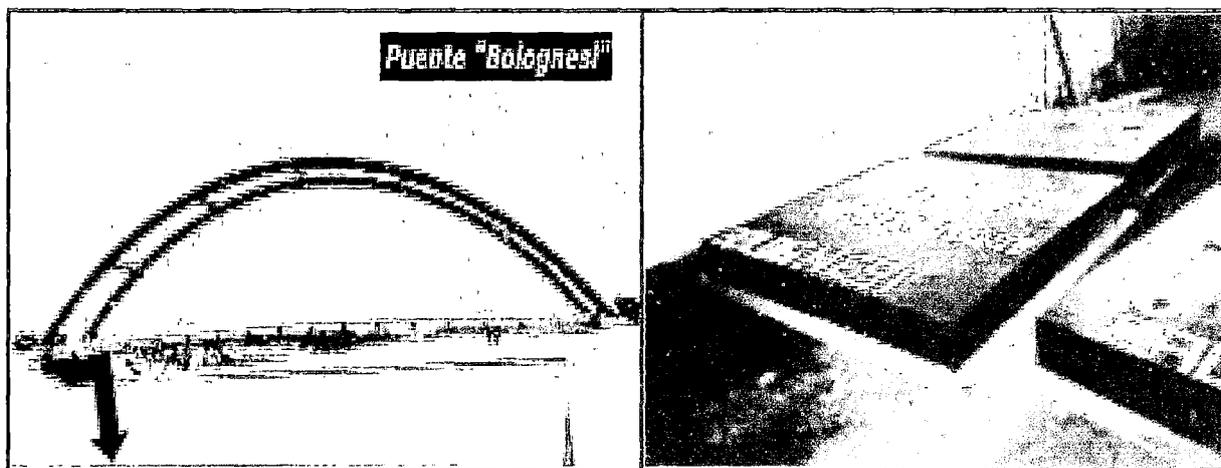
Rodillos, laminadores de alta temperatura, de Capado, Galvanizado, Cojinetes, discos, diafragmas, cámaras de aire, retenes, esponjas; fundas metálicas; ruedas y fajas.

### F. MADERAS

Rodillos engomadores, encoladores, jaladores, frisas para cizalla, ruedas; empaquetaduras, amortiguadores.

### G. CONSTRUCTORAS

Water stock, juntas de dilatación, apoyos de puentes y otros.

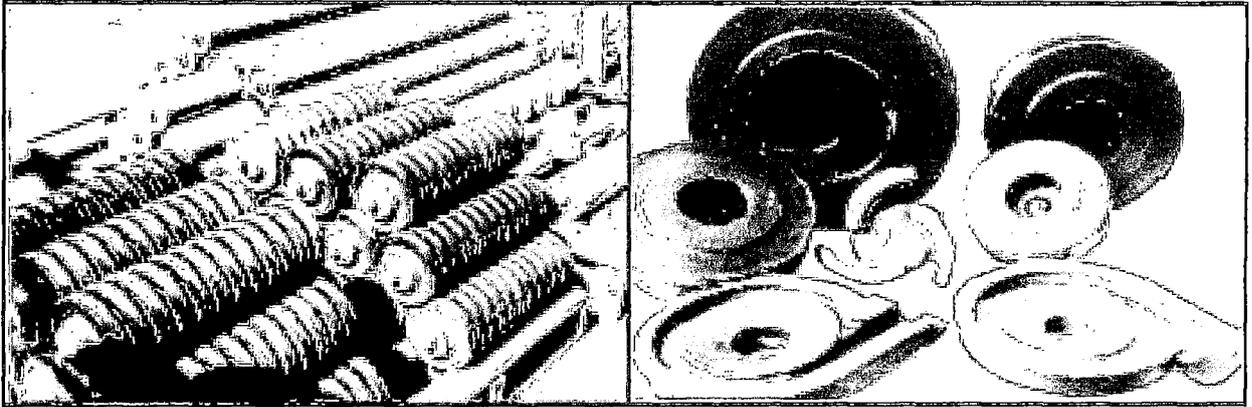


**Fig. 5.10 Apoyos de puente para el puente Bolognesi (Piura)**

Fuente: Folleto Empresa "Cauchos y Poliuretanos"

## H. AUTOMOTRICES

Perfiles, planchas, mangueras, soportes y otros.



**Fig. 5.11 Piezas de caucho para automóviles**

Fuente: Folleto Empresa "Cauchos y Poliuretanos"

## I. LUMINARIAS

Perfiles, empaquetaduras especiales, etc.

## J. ELECTRODOMESTICOS

Mangueras, perfiles, etc.

## K. PESQUERAS

Macacos, defensas de muelles, perfiles, etc.



**Fig. 5.12 Defensas de muelle**

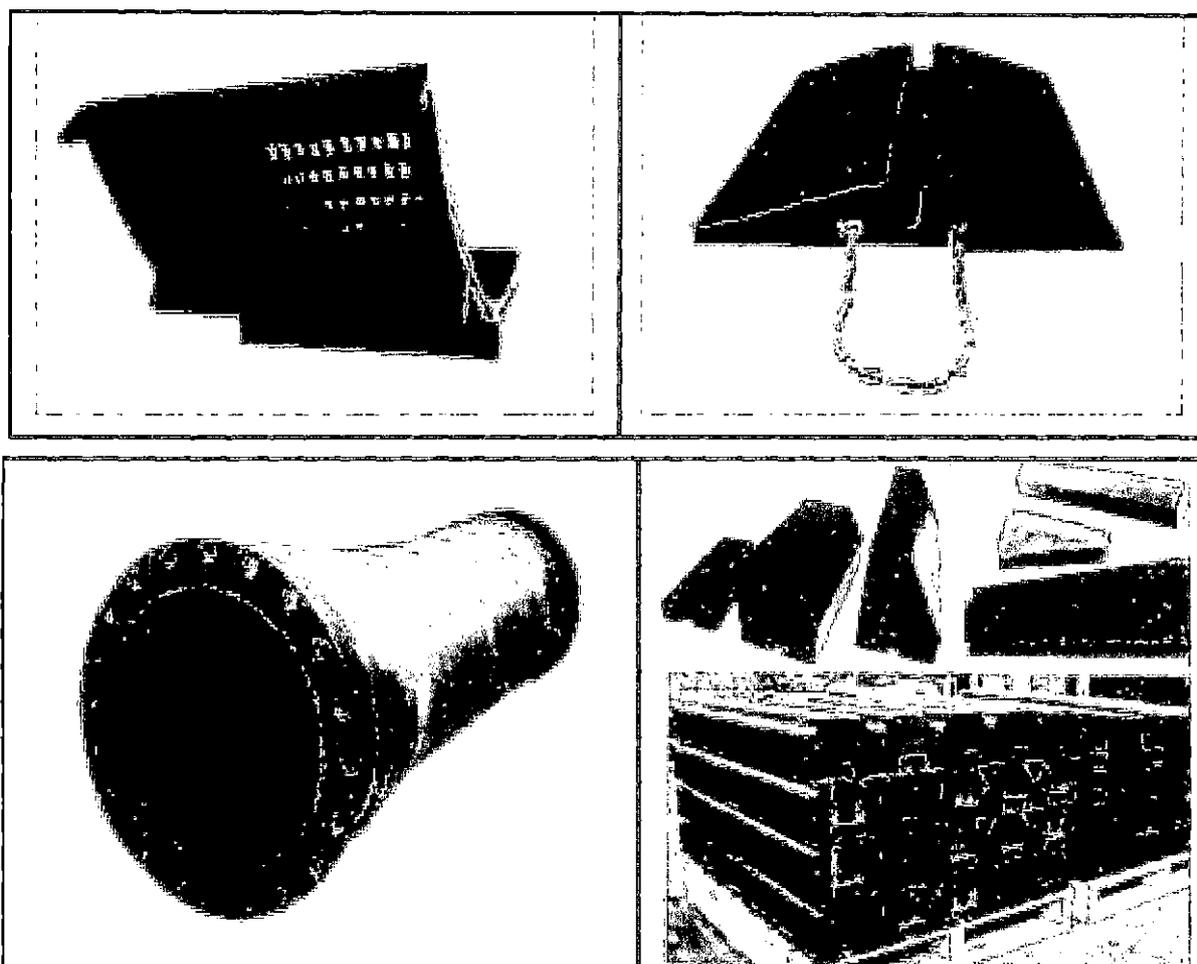
Fuente: Folleto Empresa "Cauchos y Poliuretanos"

## **5.6.2 APLICACIONES DEL CAUCHO EN LA MINERÍA**

Aquí nombraremos algunos productos elaborados con caucho:

- Planchas de jebe natural o sintético, neopreno con lona o sin lona.
- Fajas transportadoras
- Polines
- Amortiguadores
- Planchas anti desgaste PML, SB, PSB
- Mallas para zaranda, Banano
- Forros para Molinos
- Repuestos para celdas de flotación.
- Bombas tipo Galligher, SRL, Denver, entre otros.
- Chutes
- Rotor Wenco
- Retenes
- Topes
- Mangas

- Mangueras
- Empaquetaduras
- Codos
- Tapones
- Anillos
- O'rings, entre otros.



**Fig. 5.13 Piezas mineras**

Fuente: Folleto Empresa "Cauchos y Poliuretanos"

## **5.7 BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR**

### **5.7.1 DEFINICIÓN**

Es el desperdicio o sub-producto precedente de la caña de azúcar luego de haber sido esta, sometido a proceso de extracción bazucar en los Ingenios Azucareros. Dicha extracción puede efectuarse mediante sistema de Difusor ó trapiche.

#### **CARACTERISITICAS:**

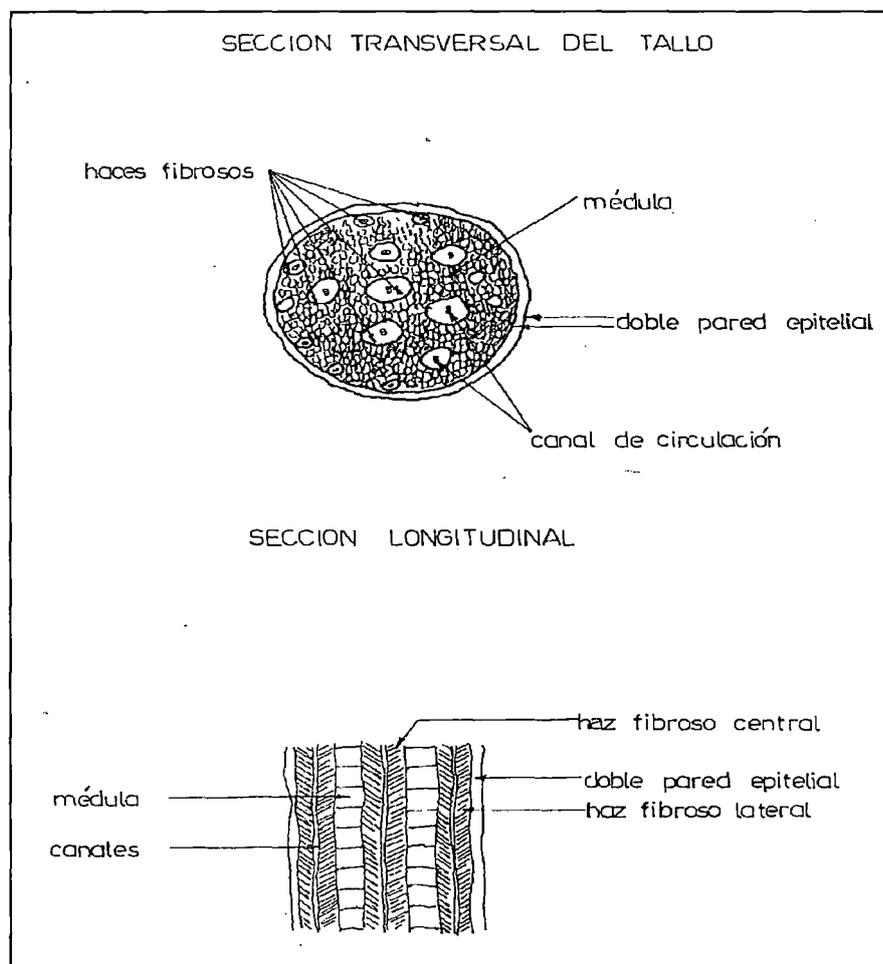
- Esta compuesto por fibras corticales, medulares y células de parenquima (tejido esponjoso) llamado polvillo.
- La relación entre fibra y polvillo es aproximadamente 2 / 1 siendo la diferencia básicamente física y morfológica mas no química.
- Las dimensiones largo y ancho de la fibra y polvillo son:
- Por dimensiones la fibras de bagazos se ubican en el rango de los hardwoods (maderas duras), ya que:
- El contenido de la lignina en el bagazo es cerca del 75% de las maderas suaves y aproximadamente igual al de las maderas duras.

### **5.7.2 CAÑA DE AZUCAR**

La caña de azúcar cuyo nombre científico es; SACCHARUM OFFICINALE, es un vegetal compuesto fundamentalmente de hojas y tallo. Las hojas son de fibra corta, y no interesan desde el punto de vista industrial debido a que su composición química es pobre en celulosa. En el tallo donde se encuentran el jugo azucarado y distintos tipos de células, siendo sus partes principales:

- **CORTEZA.-** Parte protectora formada por una doble capa de tejido epitelial con fibras duras o esclerenquimatosas.
- **TEJIDO MEDULAR.-** Ubicado en el interior del tallo, conteniendo el azúcar, formado a su vez de:

- **TEJIDO FIBROSO.- (fibra)** constituido por fibras, en forma de haces, consta de canales dedicados a transportar el líquido nutriente de la caña a lo largo del tallo (pueden ser centrales o laterales).
- **TEJIDO ESPONJOSO.- (polvillo)** Formado por células esponjosas que contienen el jugo azucarado, estas al romperse por la presión del molino, expulsan el líquido volviendo a cerrarse, conteniendo aire. Tienen forma prismática y rellenan los espacios existentes entre los distintos haces fibrosos.



**Fig. 5.14 El bagazo de la caña de azúcar**

Fuente: Tesis Clemente Díaz Bravo

➤ **COMPOSICIÓN QUÍMICA.-**

El siguiente cuadro nos muestra un análisis típico del tallo de la caña de azúcar.

**TABLA N° 5.7 Análisis químico del tallo de la caña de azúcar**

Agua 75 %	Sílice, expresado en SiO <sub>2</sub>	0.25 % de tallo
	Potasa, expresado en K <sub>2</sub> O	0.12 % del tallo
	Ácido Fosfórico, exp. En P <sub>2</sub> O	0.07 % del tallo
	Cal, expresado en CaO	0.02 % del tallo
Cenizas 0.5 %	Ácido sulfúrico, en SO <sub>2</sub>	0.02 % de tallo
	Magnesio, expresado en MgO	0.01 % del tallo
	Sodio, expresado en Na <sub>2</sub> O	0.01 % del tallo
	<b>TOTAL DE CENIZAS</b>	<b>0.50 % del tallo</b>
Azúcares 12 %	Sacarosa	11.0 %
	Dextrosa	0.60 %
	Levulosa	0.40 %
	<b>TOTAL DE AZUCARES</b>	<b>12.0 %</b>
Materias Leñosas 12 %	Médula	Celulosa 2.2 %
		Pentosanas 0.8 %
Lignina 0.8%		
<u>Otros 0.2 %</u>		
Total 4.0 %		
	Fibra	Total 8.0 %
Compuestos	Orgánicos (Varios)	
	<b>TOTAL</b>	<b>100.00 %</b>

Fuente: Tesis Clemente Diaz Bravo

Sobre el cuadro anterior conviene hacer las siguientes observaciones:

- El % de los elementos químicos K Na, Mg, Ca, P y Si es a excepción del Si, mas elevado en plantas jóvenes.
  - El mayor contenido en cenizas esta en las puntas y en las hojas de la caña.
  - El contenido de azucar varías entre 12 a 18 %.
  - El contenido de azucares (sacarosa, fructuosa, y glucosa) es en distintos de acuerdo al grado de madurez.
  - Mientras que el contenido de sacarosa aumenta con el tiempo, la glucosa y fructuosa que se encuentran en igual proporción disminuyen su contenido. Del total de los componentes, existen 02 elementos importantes desde el punto de vista pulpero.
- **LIGNINA.-** Es un polímero de naturaleza química compleja de cadena ramificada que existe en los vegetales (madera, caña de azucar, paja, etc.) formando moléculas relativamente grandes, combinadas entre si o con los carbohidratos para constituir redes tridimensionales. Su composición en el vegetal varía entre 12 – 32 % en peso de acuerdo a la especie.

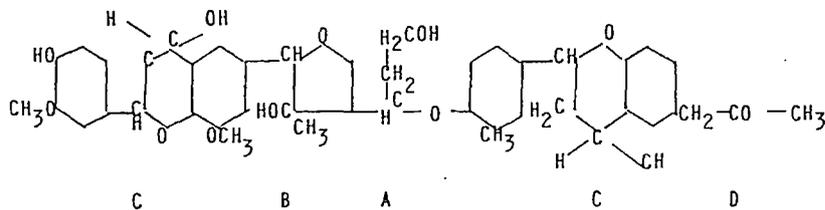
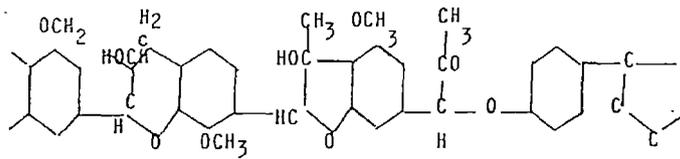
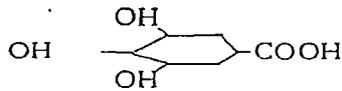
#### **CARACTERISTICAS DE LA LIGNINA.-**

- Soluble en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 77 %, y al HCl súper saturado al 42%, Solución alcohólica de NaOH a 170 – 180 °C, etileno Glicol, dioxáno y Dimetil Sulfóxido.
- En estado natural es de color blanco o claro.
- La cadena molecular tiene aproximadamente un grado de polimerización de 840 y esta compuesto de 5-fenil propano, 4 grupos hidroxil (3 alifáticos, 1 fenólico), 4 grupos metoxil y 1 grupo carbonyl.

- La reactividad de la lignina esta controlado básicamente por los grupos hydroxil.

### EXTRUCTURA QUÍMICA DE LA LIGNINA.-

Aunque actualmente no hay estructuras definidas, las siguientes se aproximan:

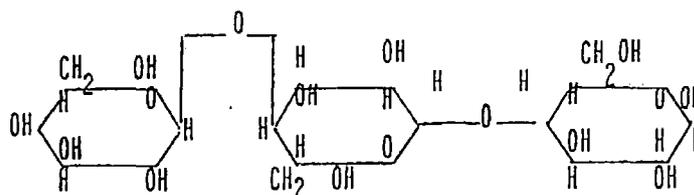


- **CELULOSA.-** Es un carbohidrato básico para la fabricación del papel , ocupa la mayor posición del tejido de las paredes de las células de los vegetales. En los materiales pulpables , esta asociado con cantidades sustanciales de lignina, hemicelulosas y otros en menor cantidad.

Su composición en los vegetales pulpables mas importantes es la siguiente:

### ESTRUCTURA DE LA CELULOSA.-

El siguiente esquema nos muestra la estructura química de la celulosa.



**TABLA N° 5. 8 Porcentaje de celulosa en diferentes materiales**

MATERIAL	% DE CELULOSA
Algodón	98 %
Ramio	86 %
Lino	65 %
Yute	58 %
Maderas Confieras	41 – 44 %
Talo de maíz	43 %
Tallo de cebada	42 %
Bagazo de la Caña de azucar	40 %

Fuente: Microsoft Encarta Biblioteca de Consulta 2007.

La celulosa varia en: Composición química, propiedades Físicas y estructura de la celulosa de acuerdo a la fuente.

El grado de polimerización varia entre 6000 – 8000 para el algodón y de 5000 – 8000 para la madera. Siendo de la madera, fácilmente degradable en la cocción química.

## TIPOS DE CELULOSA.-

- **HOLOCELULOSA;** Termino que define el total de carbohidratos libres de lignina, es decir:

$$\text{HOLOCELULOSA} + \text{LIGNINA} = \text{MATERIA PRIMA (Libre de impurezas)}$$

- **ALFACELULOSA;** Define la verdadera celulosa clasificado en Cross y Bevan (1904) para relacionarlo a su solubilidad en álcali.
  - **$\alpha$  celulosa;** Fracción de materia fibrosa soluble en NaOH al 17.5% y 20°C a condiciones especiales.
  - **$\beta$  celulosa;** Fracción soluble en NaOH al 17.5% pero que opta nuevamente cuando se acidifica.
  - **$\phi$  celulosa;** Fracción soluble en NaOH al 17.5% pero que no opta por posterior acidificación. **Por lo tanto:**
    - **$\alpha$  celulosa;** Indica la cantidad d
    - **e celulosa normal.**
    - **$\beta$  celulosa;** Indica la cantidad de celulosa degradada.
    - **$\phi$  celulosa;** Indica la cantidad de hemicelulosa natural.

- **HEMICELULOSA;** Son compuestos heterogéneos de mucho menor grado de polimerización que la celulosa, al hidrolizarse dan una variedad de sacáridos, hexosas, glucosa, manosas, galactosas, xylosas, arabinosas, ácido glucourónico y derivados. En las maderas duras y en el bagazo de la caña de azúcar, predomina el xylano el cual es derivado de la pentosa (azúcar de 05 carbonos). La cantidad de hemicelulosa en las maderas suaves es de 15 – 18% , 20 – 34% en las maderas duras y de 36 – 38% en el bagazo. La presencia de la hemicelulosa es deseable hasta una cierta proporción, por favorecer la hidratación de la pulpa, pero en exceso origina el amarillamiento del papel.

### 5.7.3 BAGAZO COMO MATERIA PRIMA (PAPEL)

Desde la invención del papel en el año 105 por TS'SI LUN (China) la materia prima fundamental, estaba constituida por fibras de algodón, trapos de lino, paja y fibras animales. Pero la escasez de estos materiales y los requerimientos del mercado, cada vez mas creciente obligó a la industria del papel a buscar otras materias primas mas abundantes, integrándose de esta manera la madera. A partir de entonces el crecimiento de la industria papelera fue vertiginoso tanto en capacidad de producción como en variedades. De esta manera quedo constituido dos tipos de plantas básicas en la fabricación del papel; PLANTA DE PULPA Y PLANTA DE PAPEL, encargándose la primera de transformar la materia prima en la materia fibrosa (pulpa), y la segunda de utilizar la pulpa para la fabricación del papel. En los países Europeos así como en América del Norte no se encontró ningún problema insuperable para la industrialización de la madera (existencia de grandes bosques de pino, facilidad de transporte, etc.), pero en países como en Cuba, Perú y México, la industrialización de la madera resultaba un tanto compleja, básicamente por la poca o nula accesibilidad a los bosques, falta de fuente de energía, técnicas de regeneración, tipo de madera y otros.

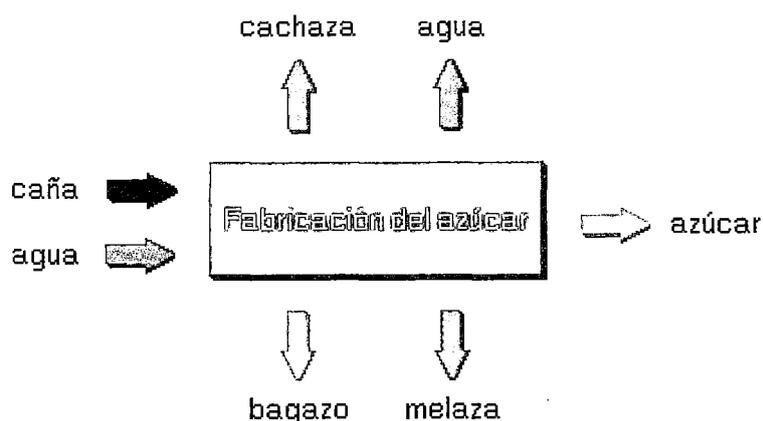


Fig. 5.15 Proceso simplificado de fabricación del azúcar.

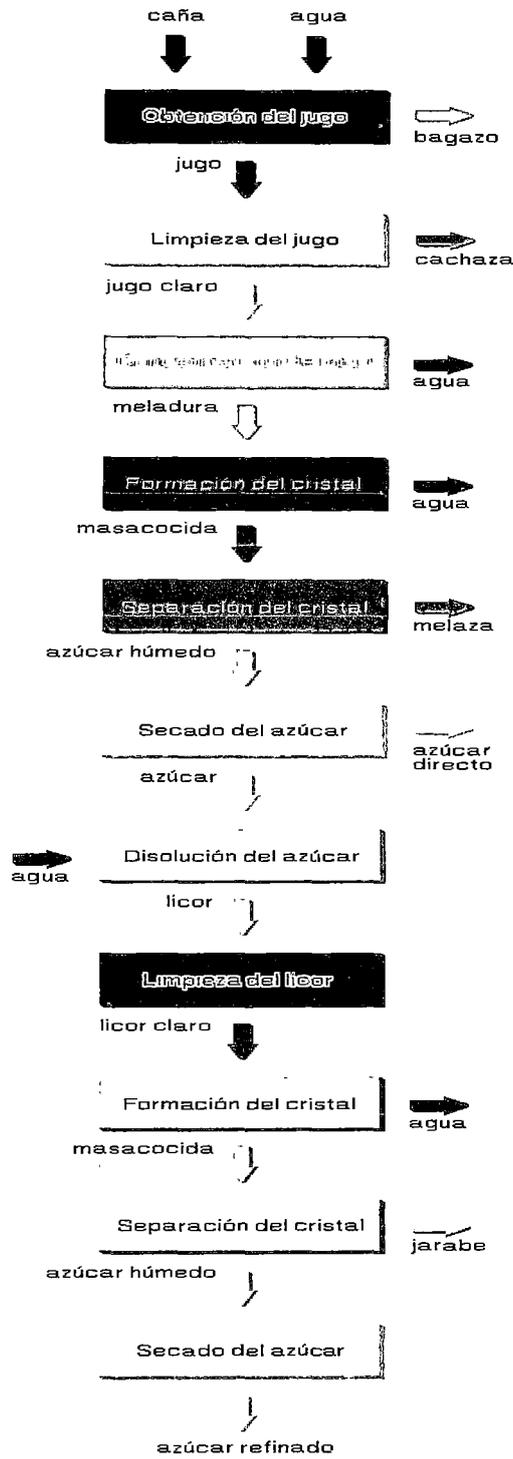


Fig. 5.16 Proceso de fabricación del azúcar.

## **VI PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **6.1 METODOLOGÍA UTILIZADA PARA EL TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZÚCAR.**

El tratamiento que se da a el bagazo de la caña de azúcar, comienza desde la recolección y secado de este, para proseguir con su reducción de tamaño y luego su clasificación de tamaño de partícula.

#### **A. RECOLECCIÓN DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR**

La recolección del bagazo de la caña de azúcar empieza por localizar los centros de abastos de este producto, en este caso fueron los mercados de nuestra ciudad (Lima), se empieza a recolectar el desperdicio generado por la extrusión de la caña de azúcar para la elaboración de jugos; Este trabajo se realizó por un periodo de siete días debido a que el desperdicio generado es abundante obteniéndose un aproximado de 25Kg.

#### **B. SECADO DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR**

El secado del bagazo de la caña de azúcar se realizó a la intemperie, se hizo secar naturalmente por los rayos del sol colocándose en forma extendida en pedazos de plástico, para luego tomar su porcentaje de humedad por semana, esta etapa se realizó por un periodo de dos meses, y también se hizo secar a una temperatura de 110°C.

#### **C. REDUCCIÓN DE TAMAÑO DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR**

La reducción de tamaño del bagazo de la caña de azúcar se realizó en dos fases:

**Primera fase:** Esta fase consiste en la trituración del bagazo de la caña de azúcar por una guillotina el cual consta de una plancha filuda que reduce en pequeños trozos las fibras del bagazo de la caña de azúcar.

**Segunda Fase:** Esta fase consiste en la molienda del bagazo de la caña de azúcar por medio de un molino de discos, reduciendo a mínimas partículas el bagazo de la caña de azúcar.

## **D. CLASIFICACIÓN DE TAMAÑO DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR**

La clasificación del tamaño del bagazo de la caña de azúcar consiste en seleccionar las partículas de tamaño requerido para poder trabajar como agente reforzante del caucho, para esto se trabajo con un TAMIZADOR, provisto de discos con mallas de diferentes tamaños para determinar el porcentaje de tamaño de malla requerido obtenido en nuestra muestra, siendo de 240 la malla mínima utilizada.

## **6.2 METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA PRODUCCIÓN DE PIEZAS DE CAUCHO**

Para producir piezas de caucho con carga reforzante de biomasa renovable, se realizan los siguientes pasos:

- **Formulación:** Se comienza a elaborar la formula necesaria de acuerdo a las condiciones de temperatura, presión o esfuerzo mecánico en las que va a trabajar, para ello se escoge el tipo y porcentaje de caucho, acelerantes, vulcanizantes, peptizantes, retardantes, activadores, lubricantes, caga reforzante y relleno que va a contener la mezcla final.
- **Pesaje:** La formula desarrollada se preparó para una mezcla de 1Kg, debido a que las pruebas se realizaron a nivel de laboratorio.

- **Molienda:** La molienda se realizo en un mezclador de cilindro abierto de capacidad de 1Kg, especialmente diseñado para realizar pruebas; El orden y procedimiento de adición fue el siguiente:
  - a. Agregar el caucho puro y pasar por los rodillos hasta formar una banda uniforme. (0 min.)
  - b. Agregar la resina cumarona , hasta que se haya homogenizado por completo. (5min)
  - c. Adicionar el ácido esteárico y el flexone. (10min.)
  - d. Adicionar las cargas reforzantes (Negro de humo ó el bagazo de la caña de azúcar), con el aceite poco a poco hasta que se haya incorporado completamente. (15min.)
  - e. Una vez que se haya hecho una mezcla uniforme adicionar la parafina.
  - f. Adicionar el óxido de zinc y luego el TMTD (acelerante). (27min.)
  - g. Una vez homogéneo adicionar el azufre y dispersar bien la mezcla.(30min.)
  - h. Sacar una muestra y llevar al rehometro para realizar prueba de vulcanizado.
  
- **Laminado:** Una vez analizado en el rehometro la mezcla, se lamina utilizando el mismo mezclador de cilindro abierto, graduando la abertura de sus rodillos para obtener laminas de diferentes espesores requeridos.
  
- **Prensado:** Se prensa planchas de diversas dimensiones de acuerdo a necesidades de trabajo ó en probetas para determinar su calidad.

Este procedimiento se aplica para las mezclas con la formula desarrollada, pero variando el porcentaje de cada tipo de carga reforzante, entre el negro de humo y el bagazo de la caña de azúcar, el siguiente cuadro muestra los diversos porcentajes preparados:

**TABLA N° 6.1 VARIACIÓN DEL PORCENTAJE DE LA CAÑA DE AZÚCAR**

1°	100 % de Negro de Humo	0 % de Bagazo de la Caña de Azúcar
2°	80 % de Negro de Humo	20 % de Bagazo de la Caña de Azúcar
3°	60 % de Negro de Humo	40 % de Bagazo de la Caña de Azúcar
4°	40 % de Negro de Humo	60 % de Bagazo de la Caña de Azúcar
5°	20 % de Negro de Humo	80 % de Bagazo de la Caña de Azúcar
6°	0 % de Negro de Humo	100 % de Bagazo de la Caña de Azúcar

Fuente: Elaboración propia

### **6.3 MÉTODOS DE ENSAYOS PARA DETERMINAR LA CALIDAD DE NUEVAS PIEZAS DE CAUCHO CON CARGA REFORZANTE DE BIOMASA RENOVABLE**

La idea fundamental que se está considerando, es realizar una comparación en cuanto a sus propiedades físicas de resistencia como: tensión, desgarre, flexión, peso específico, abrasión; de un material cuya formulación ya esta dada pero con la diferencia que se está cambiando el agente reforzante del negro de humo por el bagazo de caña de azúcar tratado solo físicamente (secado, partido, triturado, molido), y con un agente de unión STRUCTOL F-44, el cual ha sido seleccionado por bibliografía.

#### **6.3.1 ENSAYO PARA DETERMINAR LA FUERZA DE TENSIÓN (RUPTURA)**

**SEGÚN NORMA ESTANDAR DIN: 53504**

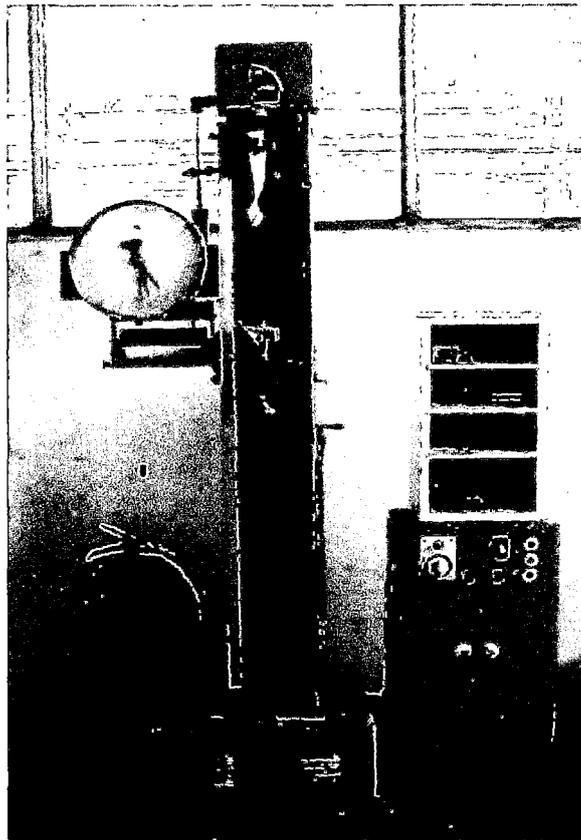
Las propiedades de tensión, estiramiento y el módulo pueden determinar la calidad de un caucho vulcanizado bajo ciertas condiciones. Se puede describir adecuadamente las propiedades comparativas con una mezcla estándar y como podría funcionar contra torceduras y tensiones cuando esta en uso. Este método

describe las propiedades de tensión por medio de las muestras de ensayo "Dumb-Bell".

#### **APARATO Y EQUIPO:**

##### **Tensiómetro o dinamómetro:**

La capacidad de la maquina debe de ser de una fuerza suficiente para romper la muestra al 85% al máximo y no menos del 15% de su capacidad. El rango de velocidad de los sujetadores será de 50cm/min.  $\pm$  2cm/min. La máquina será equipada con el tipo de sujetadores que se ajusten automáticamente y ejerzan una presión uniforme a través de la superficie de agarre para prevenir los resbalones.



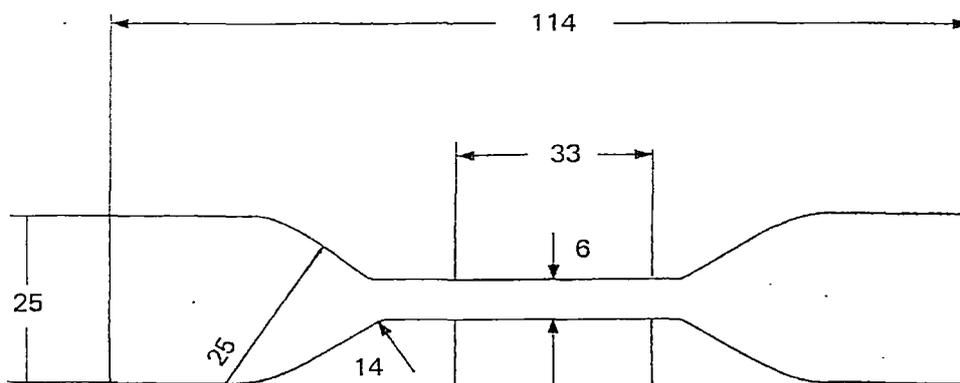
**Fig. 6.1 Dinamómetro**

Fuente: Fotografía propia

- Marcas de 2cm.
- Sacabocado "Dumb-Bell" (Ver figura 6.2 ), dimensiones en mm.
- Un micrómetro y una escala graduada en mm.

#### PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ENSAYO:

- Las piezas deben ser cortadas con el sacabocado "Dum-Bell" de una lámina de caucho.
- El grosor de la pieza debe ser de 2mm a 2.5mm y el ancho ( $0.6\text{cm} \pm 0.04\text{cm}$ ).
- Solamente las piezas bien cortadas serán sometidas a los ensayos. Las muestras deben ser marcadas con claridad con dos líneas paralelas a 2cm del centro.



Dimensiones de la muestra para el ensayo

**Fig. 6.2 Sacabocado "Dumb Bell I"**

Fuente: Manual de Ensayos Físicos "Calzados Bata"

#### PROCEDIMIENTO:

- Medir el grosor de la muestra en la parte central, en tres lugares diferentes y sacar el promedio.
- Medir el ancho de la muestras en la parte central con una regla.

- Prender la máquina.
- Insertar la máquina y colocarlo en los sujetadores de la máquina asegurando simétricamente la distribución de la tensión en la línea de cruce para asegurar que las marcas de referencias queden paralelas durante la tensión.
- Activar el tensiómetro, revise el estiramiento en la escala.
- Registrar la carga al 300% de estiramiento. Ej. Cuando las marcas se separan 8cm.
- Registrar la carga final y el estiramiento hasta la ruptura.

#### RESULTADO:

- Rechazar los resultados si las piezas no se rompen entre las líneas de referencias.
- Tomar el promedio de tres lecturas por lo menos.

$$\text{Fuerza de Tensión (Kg / cm}^3\text{)} = \frac{\text{Carga de Ruptura} \times 100}{\text{Ancho} \times \text{grosor (mm)}}$$

$$\text{Modulo al 300\%} = \frac{\text{Carga a 300\% Tensión} \times 100}{\text{Ancho} \times \text{grosor (mm)}}$$

$$\% \text{ de Estiramiento} = \frac{\text{Longitud Final} - \text{Distancia entre líneas (2cm)} \times 100}{\text{Distancia Inicial entre líneas de referencia (2cm)}}$$

### 6.3.2 ENSAYO PARA DETERMINAR EL DESGARRE

#### SEGÚN NORMA ESTANDAR: DIN: 53507

Determinar la resistencia comparativa de un caucho vulcanizado al desgarre, cuando una fuerza actúa en la dirección normal en el lugar del corte.

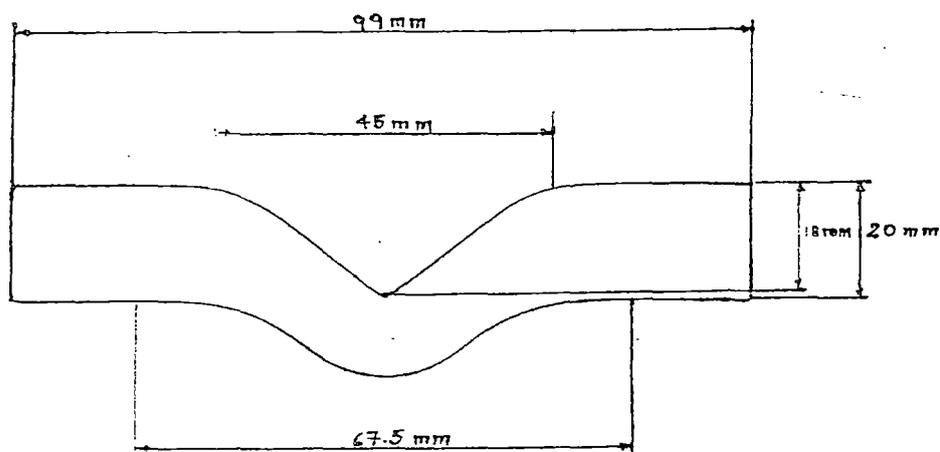
### APARATO Y EQUIPO:

- Utilizar el tensiómetro como se describe en le ensayo anterior, pero esta vez utilizar un sacabocado como se muestra en la Fig.,6.3
- Tener una cuchilla para la escisión

### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA EL ENSAYO:

Cortar las láminas de caucho con el sacabocado #Dumb-Bell", en la dirección del grano. El grosor de la muestra debe de ser de 2mm a 2.5mm. A menos que se quiera cambiar las especificaciones.

- Una escisión de  $0.5\text{mm} \pm 0.08\text{mm}$ . deberá hacerse con mucho cuidado y exactitud en el centro de la parte cóncava y al borde de la muestra.



Dimensiones del sacabocado dumbell para la prueba de desgarre

**Fig. 6.3 Sacabocado "Dumb Bell II"**

Fuente: Manual de ensayos físicos "Calzados Bata"

### PROCEDIMIENTO:

Sostener ambos terminales de la muestra en las mordazas de la máquina, centrandlo y teniendo cuidado que la distancia entre las mordazas (sujetadores)

sean iguales (68cm). Prender la máquina y dejar la pieza se estire y se rompa. La carga máxima en el desgarre debe notarse. Debe realizarse 5 ensayos por lo menos.

$$\text{Resistencia al desgarre} = \frac{\text{Carga máxima (Kg)} \times 10}{\text{Grosor (mm)}}$$

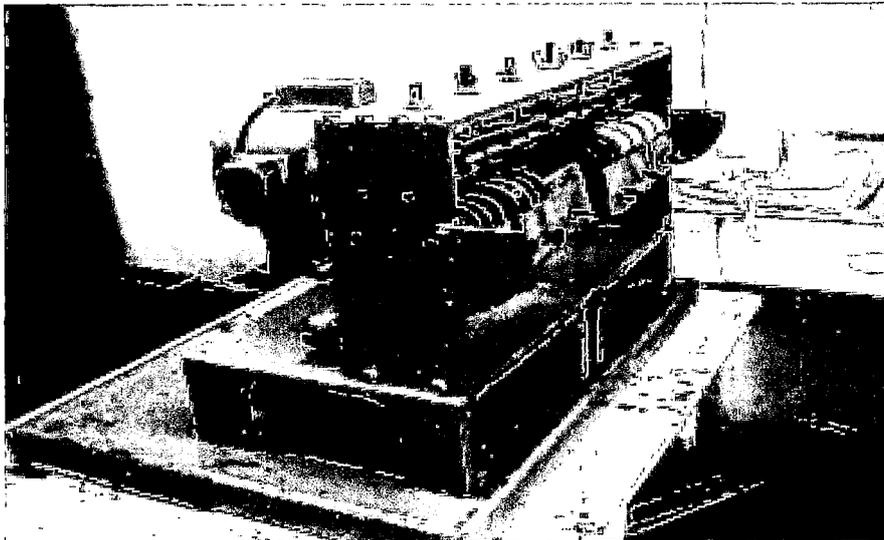
Donde:

- L = Carga máxima en Kg.
- T = Espesor de la muestra en mm.

### 6.3.3 ENSAYO DE RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

#### SEGÚN NORMA ESTANDAR ASTM D-1052

Este método de prueba determina la resistencia de Iso componentes de la suela de caucho vulcanizado cuando son flexionados repetidamente a temperatura ambiental.



**Fig. 6.4 Máquina Flexionadota Ross**

Fuente: Fotografía propia

### **Piezas Examinadas:**

Se toman dos muestras para cada material y se saca un promedio de los resultados.

Las muestras deben tener un mínimo de 15.2cm de longitud, un ancho de 2.5cm y un grosor de 6mm.

Perforar el centro de la muestra que corresponde al punto exacto de flexión.

### **PROCEDIMIENTO:**

- El ensayo de flexión se realiza a temperatura ambiental.
- Las muestras están aseguradas con los extremos opuestos pasados entre los rodillos. El rodillo superior se baja hasta que repose encima de la muestra y luego se fija en esa posición.
- La máquina se mueve  $\frac{1}{2}$  ciclo hasta tener un doblado máximo de la muestra. El doblado máximo debe estar en la parte perforada de la muestra.
- Antes de empezar el ensayo, colocar el contador o "contómetro" en cero. En caso de tener otros materiales ensayándose se detiene la máquina y se registra el número de ciclos para considerarlo como punto de partida para el nuevo ensayo.
- Continúe la flexión hasta llegar a 200000 ciclos y/o hasta que la rajadura llegue a un 500%

### **RESULTADO:**

- Si ocurre muchas rajaduras en vez de una, contar la longitud total de las rajaduras hacia el 500% total.
- Anote el número de ciclos por porcentaje de rajaduras y/o hasta que se complete la ruptura.
- Cuando se llegue a 200000 ciclos y la rajadura es menor al 50%, entonces se considera que la prueba es satisfactoria.

### 6.3.4 DETERMINACIÓN DEL PESO ESPECÍFICO

#### SEGÚN NORMA ESTANDAR DIN: 53550

Este método permite determinar el peso específico, expresado como la relación del peso de un volumen dado de un material a la temperatura ambiental con un volumen igual de agua a la misma temperatura.

#### EQUIPO:

- Balanza analítica
- Vaso de Vidrio (BEAKER)
- Alambre ó hilo

#### PROCEDIMIENTO:

- Tomar una porción de la muestra y pesarla en el aire en la balanza analítica ( $W_1$ )
- Suspender la muestra con el hilo e introducirla en un beaker con agua destilada, colocarla en una base de madera y pesar la muestra ( $W_2$ ).

#### RESULTADO:

$$\text{Peso Específico} = \frac{W_1}{W_1 - W_2}$$

Donde:

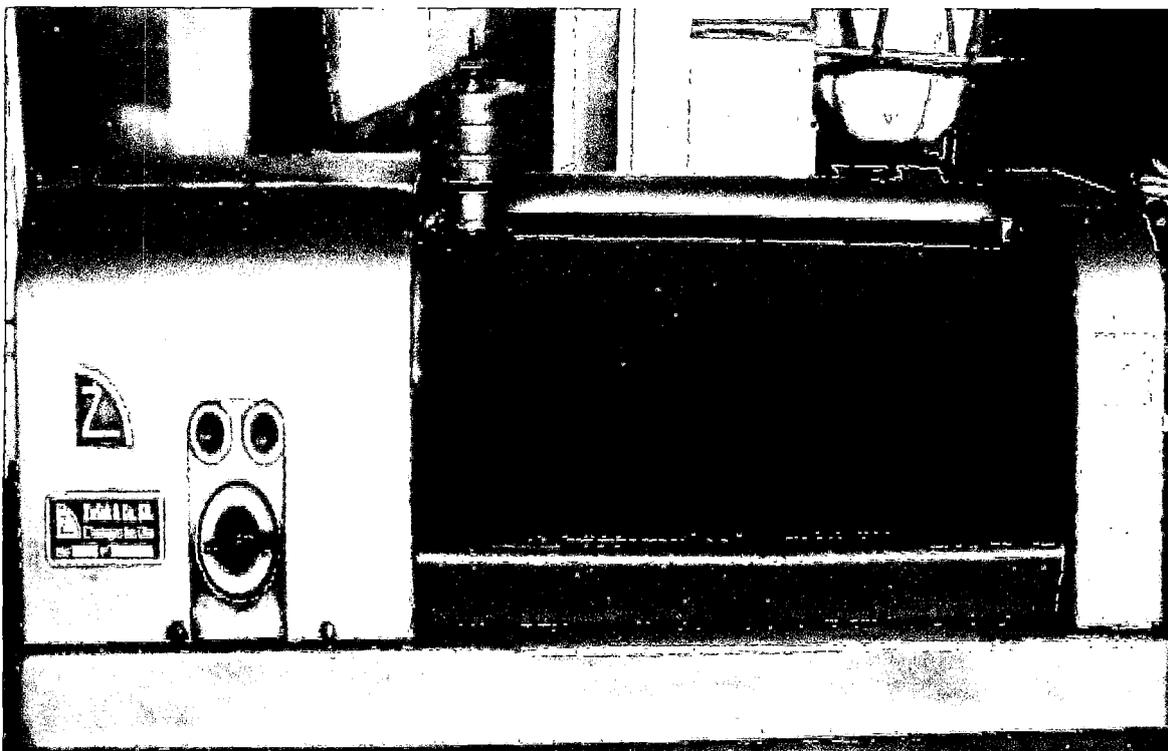
- $W_1$  = Peso del sólido en el aire
- $W_2$  = Peso del sólido en el agua

### **6.3.5 ENSAYO DE RESISTENCIA A LA ABRASIÓN (APARATO DIN)**

#### **SEGÚN NORMA ESTANDAR DIN: 53516**

Con este método de ensayo se determina el grado de resistencia del caucho al desgaste por el uso continuo.

#### **APARATO Y EQUIPO:**



**Fig. 6.5 Abrasímetro**

Fuente: Fotografía propia

#### **Piezas Examinadas:**

Una muestra de 16.2mm de diámetro x 6.1mm de grosor de forma cilíndrica deberá ser utilizada para la prueba. La muestra debe ser cortada con un sacabocado que viene con la máquina de una plancha de caucho. Se debe tener

cuidado en la protección del sacabocado, colocando un cartón o una pieza de suela de cuero debajo de la plancha de caucho.

#### **PROCEDIMIENTO:**

- El sujetador de la muestra es colocado con el peso correcto de ensayo (1Kg  $\pm$  0.5Kg) y luego es regresado al punto de partida. Se coloca la muestra en el sujetador y se ajusta con las perillas de sujeción "N", de manera que la muestra se proyecte 2mm sobre el borde del sujetador.
- Los ajustes de la muestra se deberían hacer después que la muestra haya recorrido la mitad del camino.
- El sujetador de la muestra es luego movido con la mano hacia la izquierda contra l apartida y volvería hacia delante en posición de trabajo.
- El método de ensayo empieza presionando el botón verde, y el sujetador de la muestra se mueve hacia la derecha.
- El interruptor automático detiene el motor cuando el ensayo esta finalizado, presionando el impulsor, el resto de la muestra es soltada del sujetador.

#### **RESULTADO:**

- La perdida de volumen obtenida por el método de ensayo nos da el grado de resistencia del caucho al desgaste por el uso. La abrasión es indicada como una perdida de volumen en mm<sup>3</sup> y es comparada con la pérdida de peso de la muestra, el peso específico del material que será ensayado y la abrasividad de la lija de papel.
- Las temperatura de trabajo de ser ambiente (20 a 25 °C)
- Por lo menos tres muestras deberían ser ensayadas para obtener un valor promedio.

**Resultado del ensayo expresado en mm<sup>3</sup> de acuerdo a Abrasión:**

$$DIN - Abrasión = \frac{G \times 200 (mm^3)}{S \times SG}$$

**Donde:**

- G = Pérdida de peso
- SG = Peso Específico
- S = Pérdida en peso de la muestra estándar

## VII CALCULOS Y RESULTADOS

### 7.1 TRATAMIENTO DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR

El tratamiento del bagazo de la caña de azúcar sigue las siguientes etapas:

➤ Se obtiene 25kg de bagazo de la caña de azúcar, recolectados de los mercados de Lima, luego se determina sus propiedades físicas, químicas y organolépticas:

- Color = Verde
- Olor = Agradable
- Sabor = Dulce a amargo
- Forma = Fibras
- % Humedad = 78 %
- % Cenizas = 2.8 %
- Valor Calórico (50% Humedad) = 7.64 Mj / kg
- Longitud promedio de la fibras = 4 – 5 mm
- Composición Química del bagazo y la paja de la caña.

**Tabla 7.1 Composición Química del bagazo**

Elementos Químicos	Bagazo (%)
Carbono	47.00
Hidrógeno	6.500
Oxígeno	44.00

Fuente: Microsoft Encarta Biblioteca de Consulta

➤ Se empieza a secar el bagazo de la caña de azúcar a temperatura ambiente y a 110°C (Horno eléctrico) y se toma la humedad por intervalos de tiempo, obteniéndose la siguiente tabla:

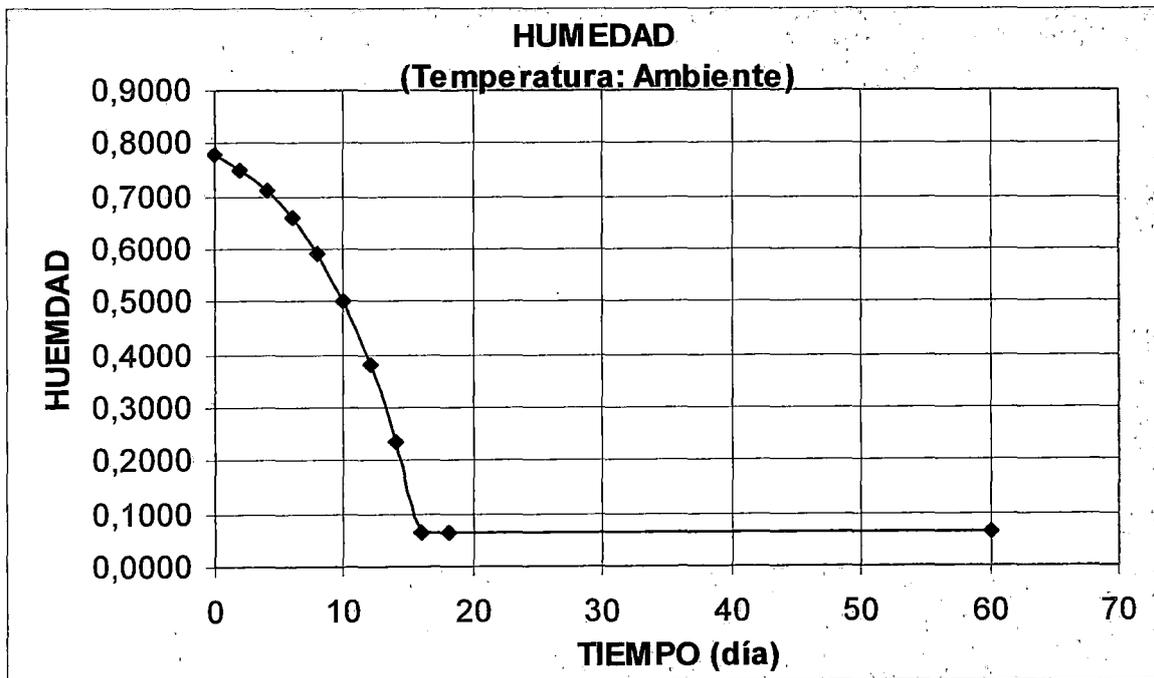
$$Humedad = \frac{W_{(iMuestra)} - W_{(SolidoSeco)}}{W_{(Muestra)}}$$

$$\% \text{ Solido Seco} = 100 - \% \text{ Humedad}$$

**Tabla 7.2 Prueba de secado a temperatura ambiente**

Tiempo (día)	Peso del bagazo (gr)	Humedad	% Humedad	% sólido seco
0	16,7816	0,7780	77,8019	22,1981
2	14,8692	0,7495	74,9469	25,0531
4	12,9066	0,7114	71,1372	28,8628
6	10,9672	0,6603	66,0333	33,9667
8	9,1231	0,5917	59,1674	40,8326
10	7,4609	0,5007	50,0704	49,9296
12	6,0082	0,3800	37,9981	62,0019
14	4,8816	0,2369	23,6890	76,3110
16	3,9894	0,0662	6,6225	93,3775
18	3,9766	0,0632	6,3220	93,6780
60	3,9766	0,0632	6,3220	93,6780

Fuente: Elaboración propia



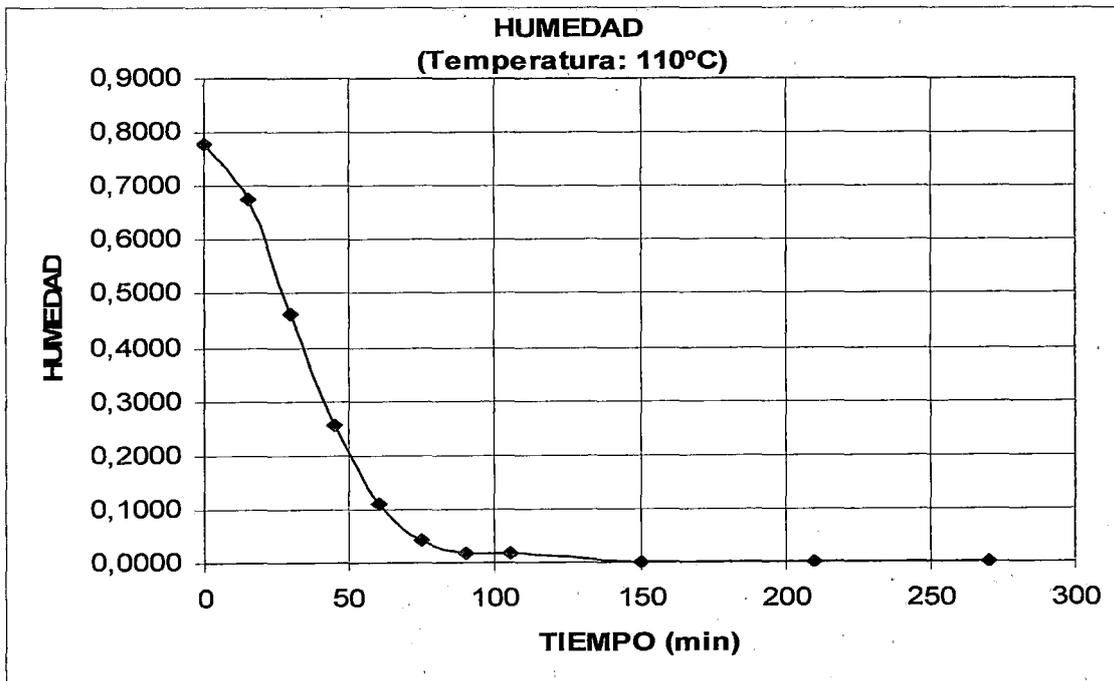
**Fig. 7.1 Curva de Humedad (Temperatura: Ambiente)**

Fuente: Elaboración propia

**Tabla 7.3 Prueba de secado a temperatura 110°C**

Tiempo (min)	Peso del bagazo (gr)	Humedad	% Humedad	% solido seco
0	13,1119	0,7802	78,0207	21,9793
15	8,8605	0,6747	67,4747	32,5253
30	5,3517	0,4615	46,1498	53,8502
45	3,8819	0,2576	25,7606	74,2394
60	3,2431	0,1114	11,1375	88,8625
75	3,0063	0,0414	4,1380	95,8620
90	2,9393	0,0195	1,9528	98,0472
105	2,9392	0,0195	1,9495	98,0505
150	2,8821	0,0001	0,0069	99,9931
210	2,8819	0,0000	0,0000	100,0000
270	2,8819	0,0000	0,0000	100,0000

Fuente: Elaboración propia



**Fig. 7.2 Curva de Humedad (Temperatura: 110°C)**

Fuente: Elaboración propia

- De acuerdo a la humedad obtenida a 0% aproximadamente, se obtiene el tiempo de secado, siendo:
  - Tiempo de Secado (Naturalmente) = 18 días
  - Tiempo de Secado (Artificialmente) = 90 min.
- Una vez seco el bagazo de la caña de azúcar se empieza en su reducción de tamaño, primero mediante una guillotina y luego mediante un molino de discos, obteniéndose el siguiente análisis granulométrico:

**Tabla 7.4 Clasificación del tamaño de partícula obtenido en la molienda**

Numero de Malla	µm	Peso (g.)	% Peso
25	599	1.7	0.59
44	353	3.3	1.15
60	251	16	5.56
85	178	12.5	4.35
100	152	15	5.22
170	89	30.3	10.54
240	64	208.8	72.60

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a esto se obtiene el porcentaje en peso del tamaño de partícula adecuado, por lo que ya esta listo el bagazo de la caña de azúcar para ser utilizado como carga reforzante, de acuerdo a bibliografía es considerablemente factible trabajar con una malla -200, para lograr una buena incorporación de la carga reforzante, obteniéndose un porcentaje de:

Malla # 240 = 72.6%

## 7.2 PRODUCCIÓN DE PIEZAS DE CAUCHO CON CARGA REFORZANTE DE BIOMASAS RENOVABLES

La formula desarrollada es:

**Tabla 7.5 Formula de la pieza de caucho con 100% de Negro de Humo como agente reforzante**

COMPONENTE	PESO (gr.)	PRECIO Unit (S/.)	COSTO/ Kg.
Caucho crepe	512.72	8.91	4.5683
Cumarona	18.23	11.54	0.2104
Oxido de zinc	18.23	8.02	0.1462
BHT	6.01	11.41	0.0686
Flexone	5.11	5.54	0.0283
Ácido esteárico	5.11	3.18	0.0162
Parafina	10.00	3.96	0.0396
Negro de humo	350.00	3.78	1.3230
Aceite anp 15	51.56	5.13	0.2645
Azufre	5.11	1.57	0.0080
TMTD	17.92	8.94	0.1602
<b>TOTAL:</b>	<b>1000.0</b>		<b>6.8334</b>

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a esto se saca el peso por unidad de kilogramo de la formula:

$$\text{COSTO DE FORMULACIÓN} = \frac{\text{Costo Total}}{\text{Peso Total}}$$

**Costo de Formulación = 6.83 S/.por Kilogramo**

**NOTA:**

Para determinar las propiedades mecánicas de las piezas de caucho se toma como patrón (base de referencia), un caucho STD (Estándar), el cual es elaborado de acuerdo a la siguiente formula:

**Tabla 7.6 Formula estándar de caucho utilizada para determinar el grado de abrasión de piezas de caucho**

<b>COMPONENTE</b>	<b>PESO (gr.)</b>
Caucho ahumado	100.00
Oxido de zinc	4.00
Acido esteárico	3.00
M.B.T. (Captax)	1.00
P.B.N.	1.00
D.O.P.	3.00
Negro de humo	60.00
Blanqueador	60.00
Azufre	3.00
<b>TOTAL:</b>	<b>235</b>

Fuente: Manual del Caucho (Bata- Perú)  
(B.S.O. INTERNATIONAL TEST METHODS)

**OBSERVACIÓN:**

Esta formula desarrollada solo actúa como un factor de corrección en el momento de determinar el grado de abrasión de las piezas de caucho, no necesariamente tiene que tener las mejores propiedades de caucho.

## 7.3 CALIDAD DE LAS PIEZAS DE CAUCHO CON NUEVA CARGA REFORZANTE DE BIOMASA RENOVABLE

### 7.3.1 FUERZA DE TENSIÓN (RUPTURA)

**Tabla 7.7 Carga y porcentaje de ruptura a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
Ancho (mm)	4.90	4.90	4.90	4.90	5.00	4.90	5.00
Grosor (mm)	3.65	3.30	3.20	3.20	3.15	3.10	3.00
Carga a 300%(Kg.)	2.00	2.00	1.80	1.70	1.75	1.60	1.50
Carga de Ruptura	16.00	13.50	14.00	14.50	15.00	15.00	16.00
% de ruptura	650	675	675	700	750	800	800

Fuente: Elaboración propia

\* Estos valores son el promedio de tres medidas tomadas por separado.

$$\text{Fuerza de Tensión (Kg / cm}^3\text{)} = \frac{\text{Carga de Ruptura} \times 100}{\text{Ancho} \times \text{grosor (mm)}}$$

$$\text{Modulo al 300\%} = \frac{\text{Carga a 300\% Tensión} \times 100}{\text{Ancho} \times \text{grosor (mm)}}$$

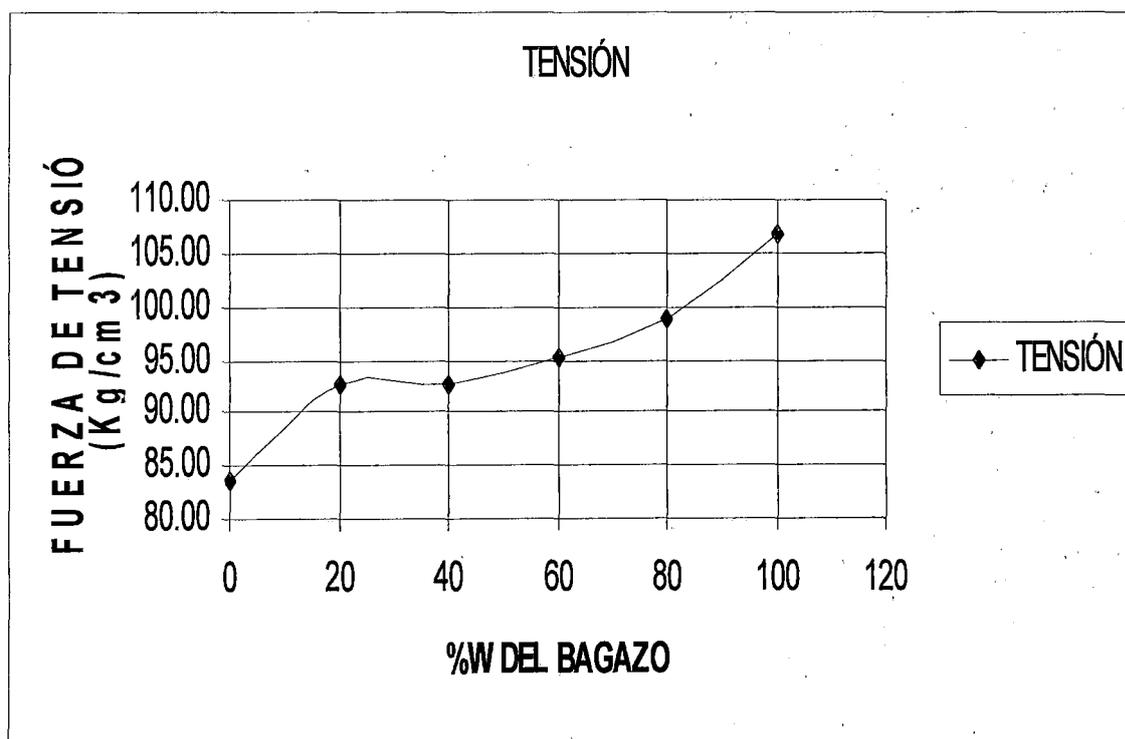
$$\% \text{ de Estiramiento} = \frac{\text{Longitud Final} - \text{Distancia entre líneas (2cm)} \times 100}{\text{Distancia Inicial entre líneas de referencia (2cm)}}$$

Reemplazando en las formulas mostradas, se obtiene los siguientes resultados:

**Tabla 7.8 Fuerza de tensión, modulo 300% y % de estiramiento a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
Fuerza de Tensión (Kg./cm <sup>3</sup> )	89.46	83.49	92.47	92.47	95.24	98.75	106.67
Modulo al 300%	11.18	12.37	11.48	10.84	11.11	10.53	10.00
% de Estiramiento	650	675	675	700	750	800	800

Fuente: Elaboración propia



**Fig. 7.3 Fuerza de Tensión vs % de Bagazo**

Fuente: Elaboración propia

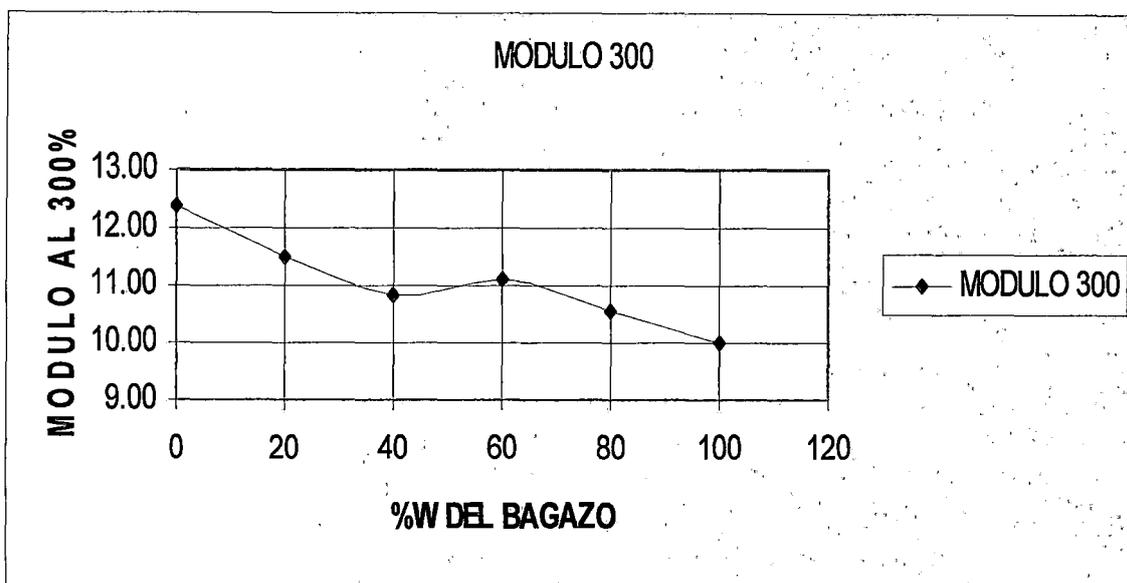


Fig. 7.4 Modulo 300 Vs % de Bagazo

Fuente: Elaboración propia

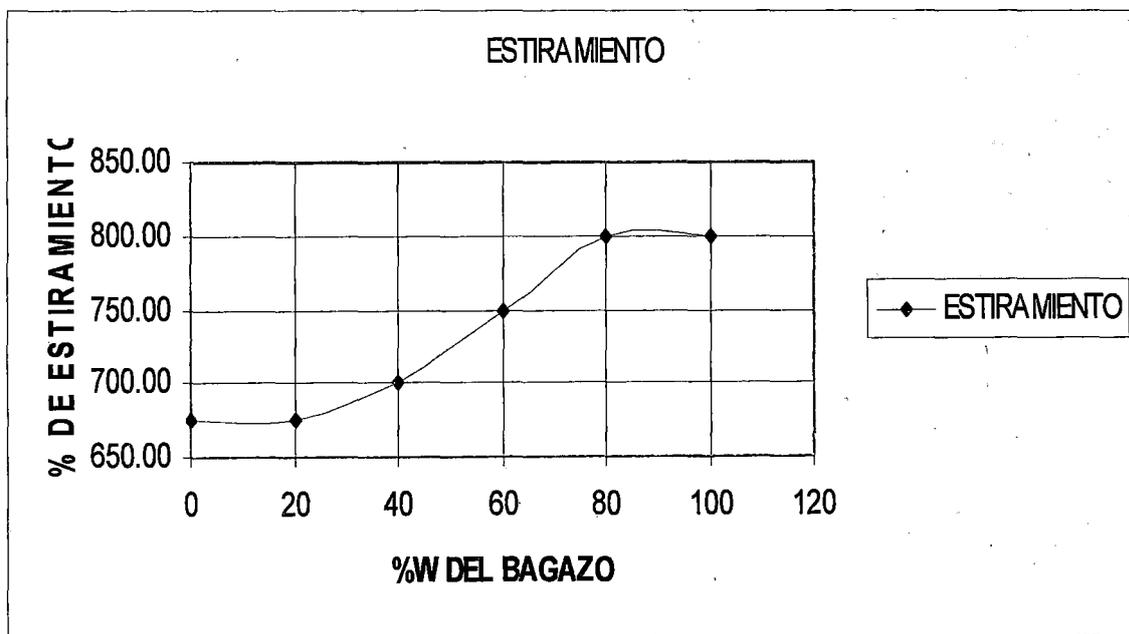


Fig. 7.5 % de Estiramiento Vs % de Bagazo

Fuente: Elaboración propia

### 7.3.2 DESGARRE

**Tabla 7.9 Carga máxima y grosor obtenido a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
Carga máxima (Kg.)	11.00	12.50	12.00	11.50	11.50	9.50	9.00
Grosor (mm)	3.85	3.35	3.10	3.10	3.10	3.10	3.05

Fuente: Elaboración propia

\* Estos valores son el promedio de tres medidas tomadas por separado.

$$\text{Resistencia al desgarre} = \frac{\text{Carga máxima (Kg)} \times 10}{\text{Grosor (mm)}}$$

Reemplazando en la formula mostrada, se obtiene los siguientes resultados:

**Tabla 7.10 Resistencia al desgarre a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
Resistencia al desgarre (Kg./cm.)	28.57	37.31	38.71	37.10	30.10	30.65	29.51

Fuente: Elaboración propia

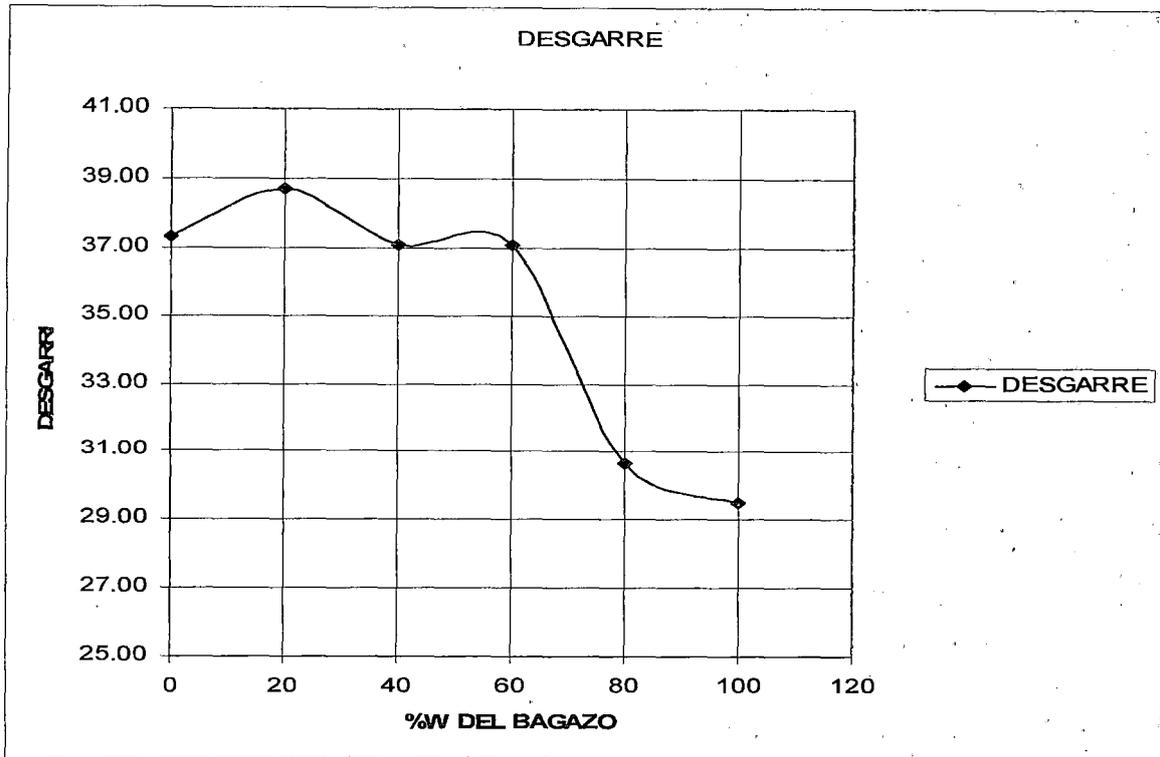


Fig. 7.6 Desgarre Vs % de Bagazo

Fuente: Elaboración propia

### 7.3.3 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

**Tabla 7.11 Número de ciclos y porcentaje de rajadura a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
Nº de Ciclos (1)	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000
% de rajadura	5	10	10	10	10	10	10
Nº de Ciclos (2)	210000	210000	210000	210000	210000	210000	210000
% de rajadura	40	45	45	45	50	50	50

Fuente: Elaboración propia

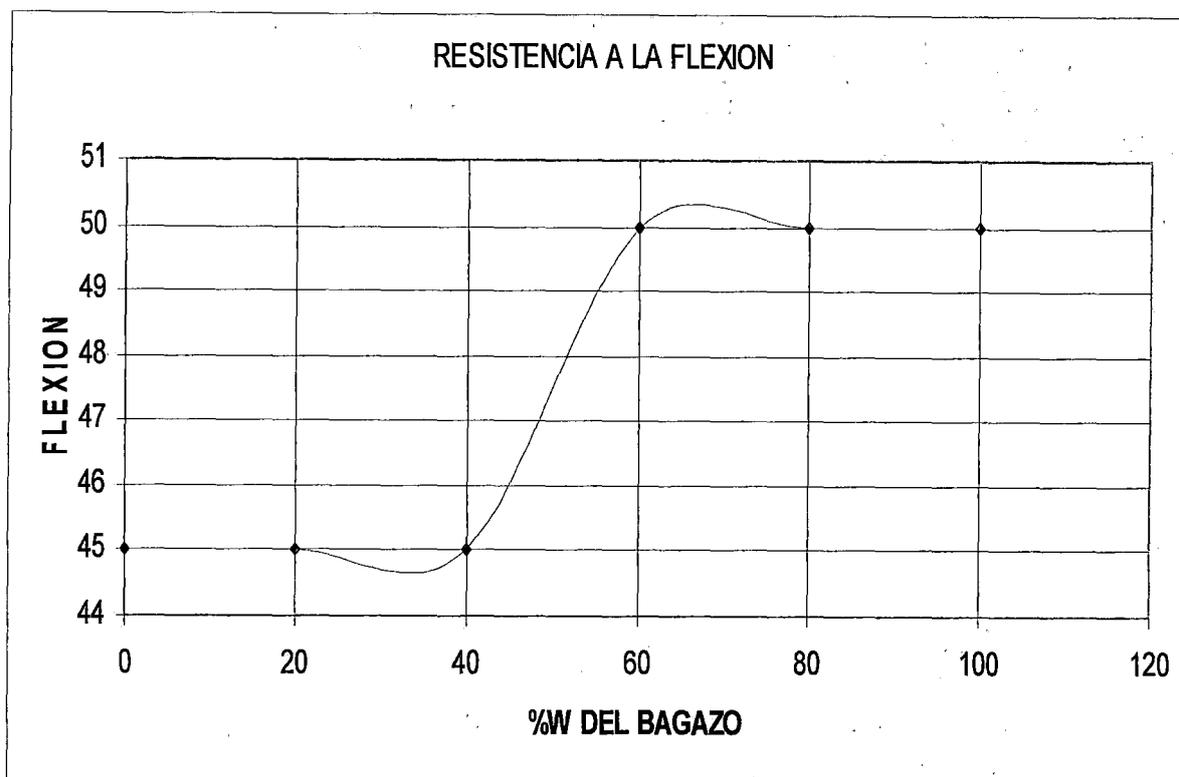


Fig. 7.7 Flexión Vs % de Bagazo

Fuente: Elaboración propia

### 7.3.4 PESO ESPECÍFICO

**Tabla 7.12 Pesos de la pieza de caucho a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
$W_1$	2.00	2.06	2.04	2.04	2.04	2.03	2.02
$W_2$	0.31	0.36	0.35	0.35	0.30	0.32	0.30
$W_1 - W_2$	1.69	1.70	1.69	1.69	1.74	1.71	1.72

Fuente: Elaboración propia

- *Estos valores son el promedio de tres medidas tomadas por separado.*

**RESULTADO:**

$$\text{Peso Específico} = \frac{W_1}{W_1 - W_2}$$

Donde:

- $W_1$  = Peso del sólido en el aire
- $W_2$  = Peso del sólido en el agua

Reemplazando en la formula mostrada, se obtiene los siguientes resultados:

**Tabla 7.13 Peso específico a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
Peso Especifico	1.18	1.21	1.21	1.21	1.17	1.19	1.17

Fuente: Elaboración propia

### 7.3.5 RESISTENCIA A LA ABRASIÓN

**Tabla 7.14 Pesos de la piezas de caucho a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
$W_1$	1.36	1.33	1.33	1.32	1.32	1.30	1.28
$W_2$	1.00	1.07	1.07	1.05	1.02	1.00	0.97
$W_1 - W_2 = G$	0.36	0.26	0.26	0.27	0.30	0.30	0.31
S	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
SG	1.18	1.21	1.21	1.21	1.17	1.19	1.17

Fuente: Elaboración propia

- *Estos valores son el promedio de tres medidas tomadas por separado.*

**RESULTADO:**

$$DIN - Abrasión = \frac{G \times 200 (mm^3)}{S \times SG}$$

**Donde:**

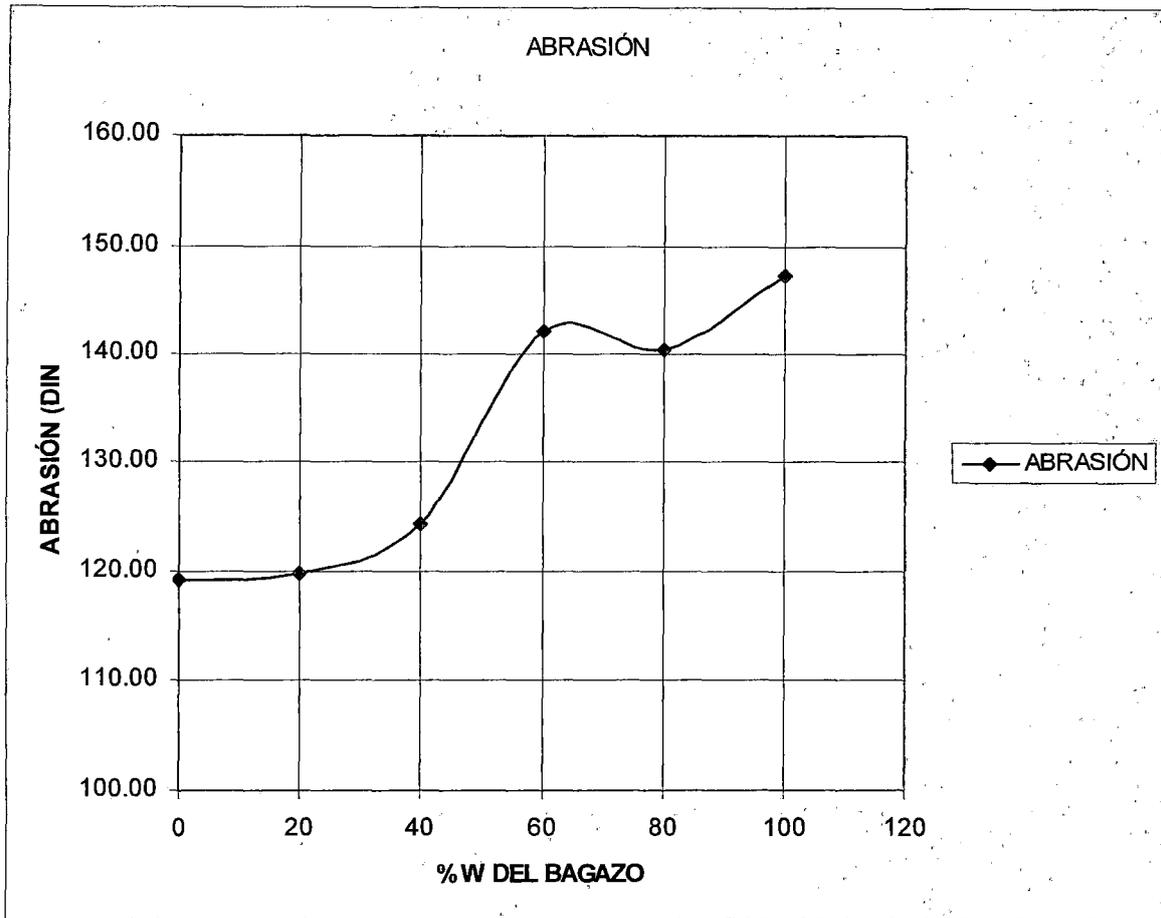
- G = Pérdida de peso
- SG = Peso Específico
- S = Pérdida en peso de la muestra estándar

Reemplazando en la formula mostrada, se obtiene los siguientes resultados:

**Tabla 7.15 Grado de abrasión a diferentes porcentajes de bagazo de la caña de azúcar**

<b>PROPIEDAD</b>	<b>STD</b>	<b>BAGAZO (0%)</b>	<b>BAGAZO (20%)</b>	<b>BAGAZO (40%)</b>	<b>BAGAZO (60%)</b>	<b>BAGAZO (80%)</b>	<b>BAGAZO (100%)</b>
<b>ABRASIÓN</b>	169.00	119.20	119.66	124.26	142.16	140.39	147.20

Fuente: Elaboración propia



**Fig. 7.8 Abrasión Vs % de Bagazo**

Fuente: Elaboración propia

De todas estas pruebas realizadas se puede tomar que el porcentaje óptimo que el bagazo de la caña de azúcar reemplazara al negro de humo es= 60%, De acá se obtiene la siguiente formula, asumiendo el costo de el bagazo de la caña de azúcar es 2.00 soles/Kg.

**Tabla 7.16 Formula de la pieza de caucho con el porcentaje óptimo del bagazo de la caña de azúcar como agente reforzante**

COMPONENTE	PESO (gr.)	PRECIO Unit (S/.)	COSTO/K g.
Caucho crepe	512.72	8.91	4.5683
Cumarona	18.23	11.54	0.2104
Oxido de zinc	18.23	8.02	0.1462
BHT	6.01	11.41	0.0686
Flexone	5.11	5.54	0.0283
Ácido esteárico	5.11	3.18	0.0162
Parafina	10.00	3.96	0.0396
Bagazo de la caña de azúcar	210.00	2.00	0.4200
Negro de humo	140.00	3.78	0.5292
Aceite anp 15	51.56	5.13	0.2645
Azufre	5.11	1.57	0.0080
TMTD	17.92	8.94	0.1602
<b>TOTAL:</b>	<b>1000.0</b>		<b>6.4596</b>

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a esto se saca el peso por unidad de kilogramo de la formula, siendo el siguiente:

$$\text{COSTO DE FORMULACIÓN} = \frac{\text{Costo Total}}{\text{Peso Total}}$$

**Costo de Formulación = 6.46 S/.por Kilogramo**

## VIII DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 1. Tratamiento del bagazo de la caña de azúcar

- Se observa que la humedad con la que se obtiene el bagazo es alta = 78%, semejante a la de la teórica = 75%
- El bagazo de la caña de azúcar a poco tiempo que se es recolectado, empieza a cambiar de sabor de dulce a amargo, esto si se deja en recipientes cerrados se empieza a descomponer, por eso se debe tener en lugares abiertos.
- El agente reforzante por naturaleza debe ser carbono como el utilizado actualmente (Negro de Humo), viendo la composición química del bagazo observamos que tiene aproximadamente el 50% de carbono, presentado en lignina y celulosa.
- Al realizar el proceso de secado a temperatura ambiente, se observa que el bagazo se a demorado en llegar a su humedad de equilibrio de aproximadamente 6% en 18 días, esto se realizó en la ciudad de Chosica el cual es caracterizado por tener un clima seco.
- Al realizar el proceso de secado en un horno a una temperatura 110°C, se observa que se demora aproximadamente en 90 minutos hasta llegar a una humedad aproximada de cero, Este proceso se hizo para ver el peso del sólido seco, pero no es recomendable por no ser un secado continuo con aire caliente.
- Se observa que tanto para los dos procesos de secado presentan una curva polinómica de grado 3 y no exponencial el cual va disminuyendo su variación respecto va aumentando el tiempo.
- Al iniciar el proceso de reducción de tamaño se toma la longitud inicial de 4 -5mm para luego reducirla a polvillo de 64 micras (240 tamaño de malla).
- El bagazo por ser fibra no se puede moler con un molino de martillo como se pensó inicialmente, por lo que se tuvo que utilizar un molino de discos.

## 2. Producción de piezas de caucho con carga reforzante de biomásas renovables

- Se desarrolló una fórmula para la elaboración de piezas de caucho para minería que resistan tanto el desgaste por abrasión y el impacto, para esto se utilizó el caucho crepe, también se puede utilizar el caucho ahumado, estos dos cauchos naturales son los mejores resistentes para estas condiciones.
- Cada elemento que intervino en la formulación dona una propiedad específica a la pieza final, como: pegajosidad, resistencia antioxidante, resistencia a la oxidación, resistencia al desgaste, velocidad de vulcanizado, y condiciones de vulcanizado.
- La resina cumarona donó su propiedad de pegajosidad al caucho para este poder pegarse con un metal o entre cauchos. Cabe resaltar que una fórmula sin resina la pieza de caucho también resulta pero pierde propiedades muy importantes tanto en pegajosidad como en resistencias al desgarre.
- El óxido de zinc y el BHT actuaron como agentes activantes y agentes antioxidantes a la nueva pieza de caucho.
- El ácido esteárico actuó como agente activante y también como agente dispersante en el proceso de mezclado.
- El negro de humo es componente destinado para dar una resistencia anti abrasiva a la nueva pieza de caucho, el cual será reemplazado gradualmente con el bagazo de la caña de azúcar.
- Tanto el TMTD (acelerante) y azufre (Vulcanizante), son los componentes más importantes para que se proceda la vulcanización, sin estos dos componentes no se puede obtener una pieza de caucho.
- Para hacer el experimento se preparan probetas de estas mezclas variando el porcentaje de bagazo de caña de azúcar como agente reforzante del caucho y reemplazante del negro de humo desde 0% hasta 100% con una variación de 20%
- La fórmula Estándar mostrada es única para determinar las resistencias físicas de cualquier tipo de piezas de caucho.

### 3. Calidad de piezas de caucho con nueva carga reforzante de biomasa renovable

- Se observó que la resistencia a la tensión aumenta de acuerdo aumenta el porcentaje del bagazo.
- De acuerdo a los resultados obtenidos al realizar la prueba de modulo al 300%, se observó que a medida que aumenta el porcentaje de bagazo de la caña de azúcar el caucho obtenido es mas elástico por ofrecer menos resistencia.
- Complementando lo dicho anteriormente, si observamos el porcentaje de estiramiento, confirma la propiedad de ser mas elástico la pieza de caucho obtenido al aumentar el porcentaje de bagazo de la caña de azúcar.
- Se observó que la resistencia al desgarre va disminuyendo de acuerdo aumenta el porcentaje de bagazo de la caña de azúcar, por lo que se demuestra que no es posible reemplazar el bagazo al 100%.
- El peso específico disminuyó de acuerdo aumenta el porcentaje del bagazo de la caña de azúcar, debido a que el bagazo de la caña de azúcar de por si tiene menor peso específico que el negro de humo.
- La resistencia a la abrasión fue afectada positivamente de acuerdo aumentaba el porcentaje del bagazo de la caña de azúcar, esto nos dio un resultado satisfactorio para nuestra investigación.
- De acuerdo a la resistencia a la flexión, el porcentaje de bagazo de la caña de azúcar, no afectó considerablemente su variación.
- Analizando todos los cuadros y evaluando sus resultados, se define que el porcentaje óptimo para reemplazar el negro de humo por bagazo de la caña de azúcar es el 60%.
- De acuerdo al análisis económico realizado a nivel de laboratorio, se ahorraría 0.37 soles por kilogramo al trabajar con el bagazo de la caña de azúcar.

## **IX CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **9.1 CONCLUSIONES**

1. El bagazo de la caña de azúcar es el material con biomásas renovables que reemplazará al negro de humo como agente reforzante para la fabricación de piezas de caucho para la minería
2. Evaluando las propiedades químicas del bagazo de la caña de azúcar, se observa que tiene como componente fundamental la lignina y la celulosa, componentes formados a en mayor porcentaje de carbón, siendo el carbón, un agente reforzante al caucho por naturaleza.
3. Evaluando las propiedades físicas del bagazo de la caña de azúcar, se observa que la dificultad mas notoria es la etapa de secado, por tener elevado porcentaje de humedad (78%).
4. El porcentaje optimo obtenido es de 60% de reemplazo del negro de humo por el bagazo de la caña de azúcar
5. La resistencia a la tensión aumenta de acuerdo aumenta el porcentaje de bagazo que reemplaza al negro de humo como agente reforzante.
6. El módulo 300 disminuye de acuerdo aumenta el porcentaje de bagazo que reemplaza al negro de humo como agente reforzante.
7. El porcentaje de estiramiento aumenta de acuerdo aumenta el porcentaje de bagazo que reemplaza al negro de humo como agente reforzante.
8. La resistencia al desgarre disminuye de acuerdo aumenta el porcentaje de bagazo que reemplaza al negro de humo como agente reforzante.
9. La resistencia a la abrasión aumenta de acuerdo aumenta el porcentaje de bagazo que reemplaza al negro de humo como agente reforzante.
10. Haciendo un análisis económico a nivel de laboratorio, se observa que hay un ahorro de 0.37 soles por kilogramo de material, sin afectar considerablemente su calidad de las piezas producidas de caucho, el cual es considerable si multiplicamos por la cantidad de caucho procesada mensualmente.

## **9.2 RECOMENDACIONES**

1. Si se desea procesar el bagazo de la caña de azúcar a nivel industrial es preferible utilizar un secador giratorio, para aumentar la eficiencia de secado.
2. Para materiales que se desea extruir en laminas muy finas, las cargas inertes deben estar almacenadas en cuartos a temperatura 80°C, aprox. Para evitar que absorba demasiada humedad.
3. Los materiales fibrosos no se pueden reducir de tamaño por medio de molinos de martillo, o golpe, debido a que las fibras no se reducen de tamaño, lo más conveniente es utilizar un molino de discos.
4. Para la elaboración de piezas de caucho es necesario tomar en consideración todos los componentes que intervienen en la formulación, debido a que a la ausencia y/o diferencia de peso de estas ya sea por exceso o defecto, afecta en la calidad de las piezas de caucho obtenidas.
5. Se debe almacenar el bagazo de la caña de azúcar en lugares ventilados, para acelerar el secado y evitar el mal olor que desprende al degradarse.
6. Se recomienda que en el área de mezclado, el molino debe encontrarse frío y en el laminado este debe estar caliente.
7. Clasificar y utilizar los implementos adecuados en el manipuleo de los insumos químicos.
8. Al momento de pesar las composiciones de la formula, tener mucho cuidado de no medir bien las cantidades, porque influyen en sobremanera en el producto final.
9. Para las muestras de color claro, evitar la utilización de negro de humo principalmente en los alrededores, ya que este es un polvo finísimo (malla-500).
10. Al momento de dar los resultados, realizar dos a tres veces el ensayo y sacar un promedio.

11. Generalmente los solventes orgánicos son cancerígenos, por esto evitar la inhalación e ingesta de estos, como el contacto permanente con la piel de estos.
12. Si se quiere obtener mezclas de color claro y que no intervenga el color de caucho se debe utilizar el caucho pale crepe, más no el caucho ahumado.
13. Si es que se desea obtener piezas de caucho que resistan a parte de la abrasión, flexión, desgarré (Propiedades físicas), también resistan elevadas temperaturas, solventes, condiciones climáticas (Propiedades químicas), Se debe aumentar agentes condicionantes del caucho y ayudas de proceso,
14. Si es que se desea obtener piezas de caucho que resistan solventes como el petróleo, kerosene, etc., se debe utilizar el caucho nitrilo
15. Si es que se desea obtener piezas de caucho que resistan elevadas temperaturas se debe utilizar la silicona
16. Si se desea obtener piezas de caucho que resistan solventes orgánicos como el alcohol isopropílico o el MRK, se debe utilizar el caucho EPDM.
17. Si se desea obtener piezas de caucho que resistan ácidos se debe utilizar el caucho Hypalon.
18. Si se desea obtener materiales que sirvan para cámaras de llantas o materiales bien finos y alta elasticidad se debe utilizar el caucho butilo.

## X REFERENCIALES

- Dorado Bernal Eloy "FUNDAMENTOS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DEL CAUCHO" – Editorial Gustavo Gili S.A. Calle Granados 45 Barcelona España – Tercera Edición - 1985
- Du Puis J. "TYPES OF HYPALON – Synthetic Rubber" – Edited by Dupont Company. Inc 55 Falcon St. Crow's Nest, N.S.W, Australia – 1998
- Frederick Ohm, Robert "THE VANDERBILT - RUBBER HANDBOOK" – Edited R.T. Vanderbilt Company, Inc. 1 Eva Road, Suite 419 Etibocoke, Ontario, Canada M9C 4Z5 - Thirteenth Edition - 1990
- Microsoft Corporation-**Microsoft ® Encarta ® Biblioteca de Consulta 2005.** [http://www.Encarta.com/Caucho-elaboración 1 a htm](http://www.Encarta.com/Caucho-elaboración%201%20a%20htm)
- Naunton W. J. S. "CIENCIA Y TECNOLOGÍA DEL CAUCHO" – Editorial Continental Av. República Argentina 168 – Barcelona España – Primera Edición – 1967
- Sanz Falcon Lida "GUIA PRACTICA DE QUIMICA DE LOS ALIMENTOS" – UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO – Facultad de Ingeniería Química - 2002
- STRUKTOL "MANUAL DEL CAUCHO" – Struktol Company of América – Quality Additives for Performance - 2003
- Vidal de Carcer Mario "TRATADO MODERNO DE LAS INDUSTRIAS DEL CAUCHO", editorial José Montesó, Vía Augusta, 251-253 Barcelona – España, Segunda Edición – 1963
- Universidad Pontificia Católica del Perú "POLÍMEROS Y MATERIALES COMPUESTOS" – Maestría – 2004
- Vidal de Carcer Mario "TRATADO MODERNO DE LAS INDUSTRIAS DEL CAUCHO", editorial José Montesó, Vía Augusta, 251-253 Barcelona – España, Segunda Edición – 1963

# ***APENDICES***

**Nº 1: CALCULO DEL COSTO DEL BAGAZO A NIVEL DE  
LABORATORIO**

**Nº 2: CALCULO PROMEDIO DE LOS DATOS  
EXPERIMENTALES**

**Nº 3: CALCULO DEL GRADO DE AHORRO GENERADO CON  
EL NUEVO AGENTE REFORZANTE (BAGAZO)**

## **1: CALCULO DEL COSTO DEL BAGAZO A NIVEL DE LABORATORIO**

### **A.- COSTO DE MATERIA PRIMA:**

- Peso adquirido de el bagazo en los mercados = 25Kg
- Costo del bagazo obtenido = 3.00 soles
- % Humedad al momento de adquirido el bagazo = 78%
- Porcentaje de sólido seco = 21.9793%

De la formula:

$$\text{Peso}_{(\text{sólido seco del Bagazo})} = \frac{\text{Peso}_{(\text{Bagazo Humedo})} \times \text{Porcentaje}_{(\text{Sólido seco})}}{100}$$

$$\text{Peso}_{(\text{sólido seco del Bagazo})} = \frac{25\text{Kg} \times 21.9793}{100} = 5.4948 \text{ Kg}$$

Por lo tanto, el costo del bagazo seco por kilogramo será:

$$\text{Costo del Bagazo seco} = \frac{3.00}{5.4948} = 0.5464 \text{ soles / Kg}$$

### **A.- COSTO DE SECADO:**

- Se puso los 25Kg a la intemperie
- Se espero por 18 días para su secado a humedad final (6%)
- Asumiendo costo de secado por kilogramo: 0.50 soles / Kg.

### **A.- COSTO DE MOLIENDA:**

- Se utilizó un molino de discos manual
- No se gasto energía eléctrica, y combustible
- Asumiendo costo de secado por kilogramo: 0.95 soles / Kg.

De esto se toma como **costo de bagazo de la caña de azúcar seco y molido**  
a: **2.00 soles/Kg.**

## 2. CALCULO PROMEDIO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
% en Peso		0	20	40	60	80	100
Ancho (mm) 1	4.91	4.90	4.90	4.91	5.00	4.90	5.00
Ancho (mm) 2	4.89	4.90	4.88	4.90	5.01	4.89	5.01
Ancho (mm) 3	4.90	4.90	4.91	4.89	5.00	4.90	5.00
<b>Ancho Promedio (mm)</b>	4.90	4.90	4.90	4.90	5.00	4.90	5.00
Grosor (mm) 1	3.65	3.29	3.20	3.20	3.15	3.09	3.00
Grosor (mm) 2	3.66	3.30	3.21	3.21	3.15	3.10	3.01
Grosor (mm) 3	3.65	3.31	3.20	3.19	3.15	3.11	3.00
<b>Grosor Promedio (mm)</b>	3.65	3.30	3.20	3.20	3.15	3.10	3.00
Carga a 300%(Kg.) 1	1.80	2.05	1.80	1.70	1.75	1.60	1.60
Carga a 300%(Kg.) 2	2.00	1.95	1.78	1.74	1.72	1.59	1.50
Carga a 300%(Kg.) 3	2.20	2.00	1.80	1.65	1.78	1.62	1.40
<b>Carga a 300% Promedio (Kg.)</b>	2.00	2.00	1.80	1.70	1.75	1.60	1.50
Carga de Ruptura 1	15.00	13.50	14.50	14.50	13.00	15.00	16.00
Carga de Ruptura 2	16.00	14.00	14.40	13.50	17.00	15.00	15.50
Carga de Ruptura 3	17.10	13.00	14.50	15.50	15.00	15.00	16.30
<b>Carga de Ruptura Promedio</b>	16.00	13.50	14.50	14.50	15.00	15.00	16.00
% de ruptura 1	650.00	675.00	675.00	700.00	780.00	800.00	800.00
% de ruptura 2	650.00	675.00	675.00	700.00	720.00	800.00	800.00
% de ruptura 3	650.00	675.00	675.00	700.00	750.00	800.00	800.00
<b>% de ruptura Promedio</b>	650.00	675.00	675.00	700.00	750.00	800.00	800.00

PROPIEDAD	STD	BAGAZO (0%)	BAGAZO (20%)	BAGAZO (40%)	BAGAZO (60%)	BAGAZO (80%)	BAGAZO (100%)
% en Peso		0	20	40	60	80	100
$W_{1(1)}$	1.36	1.3	1.33	1.34	1.31	1.3	1.28
$W_{1(2)}$	1.35	1.36	1.31	1.32	1.33	1.3	1.29
$W_{1(3)}$	1.34	1.33	1.35	1.3	1.32	1.3	1.27
<b><math>W_1</math> (PROMEDIO)</b>	<b>1.36</b>	<b>1.33</b>	<b>1.33</b>	<b>1.32</b>	<b>1.32</b>	<b>1.3</b>	<b>1.28</b>
$W_{2(1)}$	1	1.07	1.07	1.03	1.01	1	0.97
$W_{2(2)}$	1	1.07	1.09	1.05	1.03	1	0.98
$W_{2(3)}$	1	1.07	1.05	1.04	1.02	1	0.96
<b><math>W_2</math> (PROMEDIO)</b>	<b>1</b>	<b>1.07</b>	<b>1.07</b>	<b>1.05</b>	<b>1.02</b>	<b>1</b>	<b>0.97</b>

### **Nº 3: CALCULO DEL GRADO DE AHORRO GENERADO CON EL NUEVO AGENTE REFORZANTE (BAGAZO)**

- De acuerdo a esto, se obtiene:
- Costo inicial de formulación: 6.83 S/.por Kilogramo
- Costo final de formulación: 6.46 S/.por Kilogramo
- Dinero ahorrado: 6.83 – 6.46 = 0.37 S/. por Kilogramo

Tomando como referencia la producción diaria de la empresa Calzados Atlas:

$$\text{Capacidad de Planta} = \frac{65 \text{ Kg}}{\text{Cubo}} \times \frac{60 \text{ cubo}}{\text{Turno}} \times \frac{3 \text{ Turno}}{\text{día}} = 11\,700 \frac{\text{Kg}}{\text{día}}$$

$$\text{Dinero ahorrado} = 11\,700 \frac{\text{Kg}}{\text{día}} \times 0.37 \frac{\text{Soles}}{\text{Kg}} = 4\,329 \frac{\text{Soles}}{\text{día}}$$

**POR LO TANTO:** El dinero ahorrado es 0.37 soles por kilogramo

# **ANEXOS**

**ANEXO N° 1: DIAGRAMA DE PROCESO DE PRODUCCION DEL  
CAUCHO**

**ANEXO N° 2: EL MEJOR AGENTE PEGANTE “EL TOLUOL”**

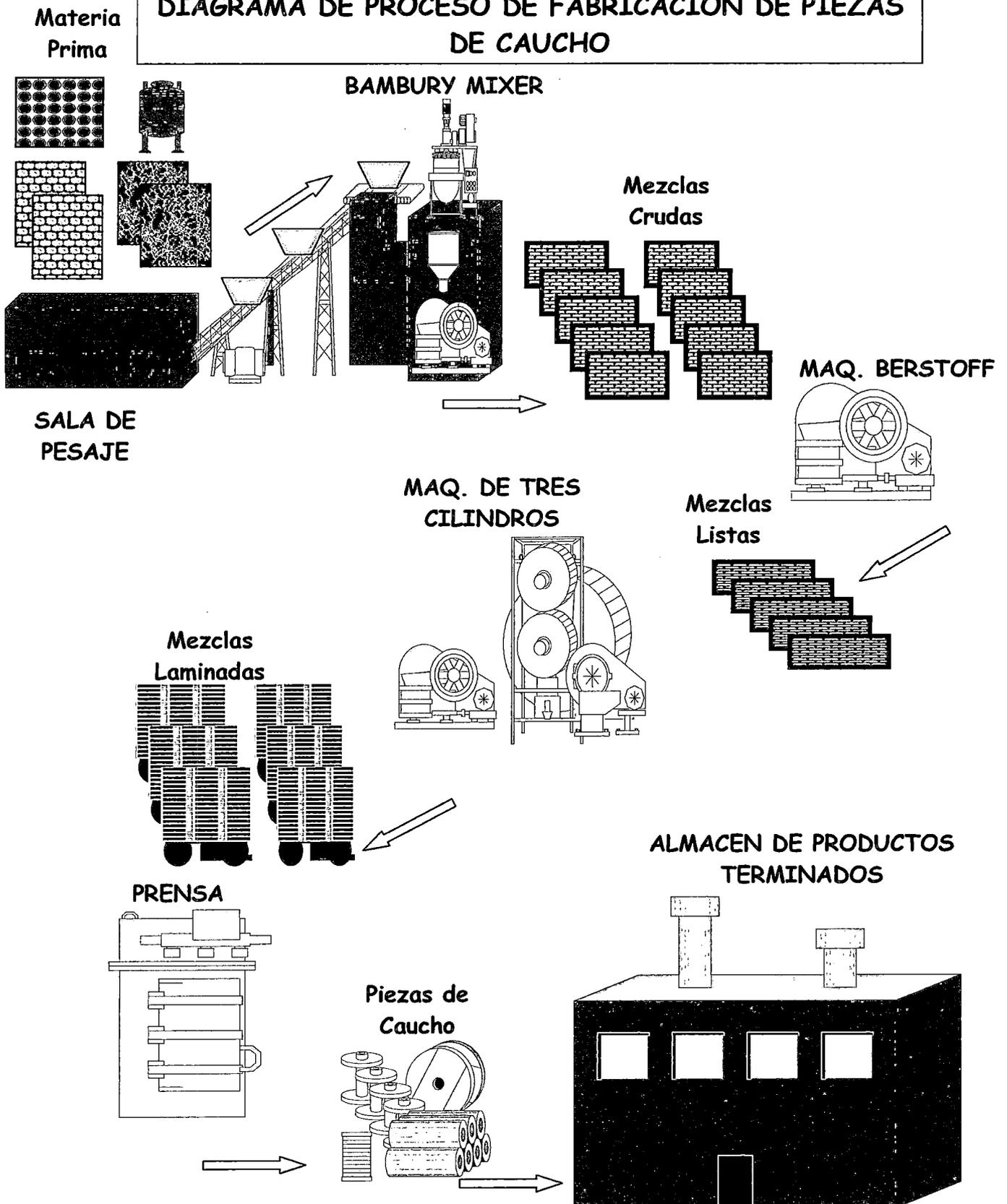
**ANEXO N° 3: PRODUCTOS DE CAUCHO – MATERIAS PRIMAS**

**ANEXO N° 4: ESQUEMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE  
OBTENCIÓN DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZUCAR**

**ANEXO N° 5: CAUCHOS REFORZADOS CON BIOMASAS  
RENOVABLES**

ANEXO N° 1

DIAGRAMA DE PROCESO DE FABRICACIÓN DE PIEZAS DE CAUCHO



## ANEXO N° 2

### TOLUOL

Nuestro pegante favorito se llama **Toluol**. Es un disolvente líquido, que se puede adquirir en los depósitos donde venden productos químicos. Es muy económico, volátil y su secamiento es rápido.

Hay que manipularlo con precaución pues es tóxico. Como medida de protección, evite aspirar sus vapores. Se recomienda trabajar en un espacio ventilado, con buena circulación de aire o utilizar una máscara protectora. El toluol se debe envasar en un recipiente pequeño, con tapa, para mantenerlo cerrado mientras no se utiliza y así evitar que se evapore. Como se trata de un líquido, debe aplicarse con un pincel. Pegar las piezas con toluol es muy sencillo. Siga estos tres pasos:

- Prepare las piezas a unir. Púlalas si es necesario, antes de pegarlas. *El Toluol es un excelente pegante. Permite trabajar controlar las cantidades a aplicar ya que se puede aplicar con pincel.*
- Únalas entre sí y cerciórese de que encajan correctamente. Manténgalas unidas, *Raspando plástico sobrante y revolviéndolo con Toluol se obtiene una mezcla ideal para utilizar como masilla.*
- Moje el pincel de toluol y páselo suavemente por la unión de las piezas. El toluol las fundirá, introduciéndose entre ellas por el efecto de capilaridad.
- *Para pegar las cabinas o piezas transparentes es recomendable hacerlo con pegante blanco vinílico o acrílico para madera, pues el Toluol puede ahumar o manchar el plástico.*

RESOLUCION No. 007 DE 1992 (Diciembre 1)

Por la cual se adiciona como sustancias objeto de la reglamentación contenida en la Resolución 009 de 1987 emanada del Consejo Nacional de Estupefacientes y en el Decreto Legislativo 1146 de 1990, adoptado como legislación permanente por el artículo cuarto del Decreto 2272 de 1991, el Tolueno y el Anhídrido Acético.

El Consejo Nacional de Estupefacientes

En ejercicio de las facultades legales que le confiere el parágrafo del artículo 1° del Decreto Legislativo 1146 de 1990, adoptado como legislación permanente por el artículo 4° del Decreto 2272 de 1991 y CONSIDERANDO:

- Que de conformidad con estudios químicos realizados sobre los procesos para la producción de clorhidrato de cocaína y estupefacientes opiáceos, se ha detectado la utilización de Tolueno (también conocido como Toluol o como Metil Benceno), y de Anhídrido Acético.
- Que la Comisión de Estupefacientes de la Organización de las Naciones Unidas y el Grupo de Trabajo de Acción Química del grupo de los siete países más industrializados, recomendaron la inclusión del Tolueno (también conocido como Toluol o como Metil Benceno); y del Anhídrido Acético en la lista de sustancias que requieren control por ser utilizadas en la producción de Estupefacientes.
- Que el Consejo Nacional de Estupefacientes en sesión del 18 de Septiembre de 1992 estableció la necesidad de incluir como sustancias controladas el Tolueno (también conocido como Toluol o como Metil Benceno), y el Anhídrido Acético.

**RESUELVE:**

**ARTICULO PRIMERO:** Adicionar el artículo primero de la Resolución 009 de 1987, emanada del Consejo Nacional de Estupefacientes, en el sentido de incluir como sustancias sujetas a su reglamentación, el Tolueno (también conocido como Toluol o como Metil Benceno); y el Anhídrido Acético.

**ARTICULO SEGUNDO:** Incluir como sustancias sujetas a la reglamentación del Decreto 1146 de 1990, adoptado como Legislación Permanente por el artículo 4° del Decreto legislativo 2272 de 1991, el Tolueno (también conocido como Toluol o como Metil Benceno); y el Anhídrido Acético.

**ARTICULO TERCERO:** Todas las personas naturales o jurídicas que compren, importen, distribuyan, consuman, produzcan o presten el servicio de almacenamiento de las sustancias indicadas en los artículos primero y segundo de la presente Resolución, deberán obtener o ampliar el Certificado de Carencia de Informes por Tráfico de Estupefacientes expedido por la Dirección Nacional de Estupefacientes, y el correspondiente registro en el Ministerio de Salud, dentro del término de seis (6) meses contados a partir de la entrada en vigencia de esta Resolución.

**ARTICULO CUARTO:** Es obligatoria la obtención del Certificado de Carencia de Informes por Tráfico de Estupefacientes y del registro respectivo en el Ministerio de Salud para la compra, importación, distribución, consumo, producción y servicio de almacenamiento, en cualquier cantidad de Anhídrido Acético. Con relación al Tolueno (también conocido como Toluol o como Metil Benceno), es necesaria la obtención del certificado y registros citados, cuando se trate de cantidades superiores a cinco litros mensuales líquidos o cinco kilos mensuales sólidos, tal como lo establece el artículo segundo de la Resolución 009 de 1987 del Consejo Nacional de Estupefacientes.

### ANEXO N° 3

## Productos

---

#### **P.V.C (COMPUESTOS EXPANDIBLES SERIE PU)**

Compuesto expansible micro-celular que concede a la suela una apariencia óptima; con una superficie lisa, opaca y sin estrías. Además proporciona al producto una alta resistencia a la abrasión. Producto procedente de Italia

#### **CAUCHO SBR 1502 (COPOLIMERO BUTADIEN-ESTIRENO)**

Elastómero utilizado en la formulación de neumáticos, en la vulcanización de suelas y tacones para calzado y en una gran variedad de productos industriales. Caucho sintético procedente de México y Brasil. Presentación: Pallets o balas

#### **CAUCHO NBR 3350 ( BUTADIENO-ACRILONITRILO)**

Copolímero que se utiliza principalmente para la fabricación de objetos que deben estar en contacto con disolventes: mangueras para gasolina, correas que funcionan en aceite y además se utiliza en la fabricación de otros productos que requieran de una óptima resistencia a la abrasión. Caucho sintético procedente de Brasil.

#### **CAUCHO NATURAL**

Tipo SGR-20 y tipo Skim procedentes de Guatemala, Tipo SMR-20 procedente de Malasia, Utilizado en la fabricación de llantas, suelas y otros productos industriales

#### **AZUFRE MICROSUL R**

Por el tamaño de sus partículas, es recomendado especialmente para los procesos de vulcanización de caucho. También es utilizado en la fabricación de fósforos, productos pirotécnicos y productos farmacéuticos.

#### **ACELERANTES DE VULCANIZACION**

MBT (2-merkaptobenzotiazol)

MBTS (bisulfuro de benzotiacilo)

**TMTD (sulfuro de thiuram)**

Aceleran notablemente la reacción entre el caucho y el azufre y permiten reducir consecuentemente el tiempo de vulcanización necesario.

**COLOFONIA WW (Gum Rossin ww)**

de pino útil para aumentar las propiedades adhesivas, facilitar la adición de cargas permitiendo así su dispersión dentro del caucho.

**DIOXIDO DE TITANIO (RKB2)**

Pigmento mineral utilizado para blanquear las suelas de color blanco.

**OXIDO DE ZINC SELLO DORADO PERUANO**

Oxido metálico utilizado como activador en la mezcla de vulcanización del caucho.

**ACIDO ESTEARICO**

Acido graso orgánico que se utiliza en la mezcla de vulcanización del caucho.

**ANTIOXIDANTE NO MANCHANTE (BANOX S)**

Catalizador de aplicación general tanto para el caucho sintético como para el natural que retarda la oxidación del caucho, prolongando así la duración de su vida.

**ANTIOXIDANTE MANCHANTE (BANOX H)**

Presenta las mismas propiedades pero se utiliza en mezclas de color oscuro.

**RESINA ALTO ESTIRENO**

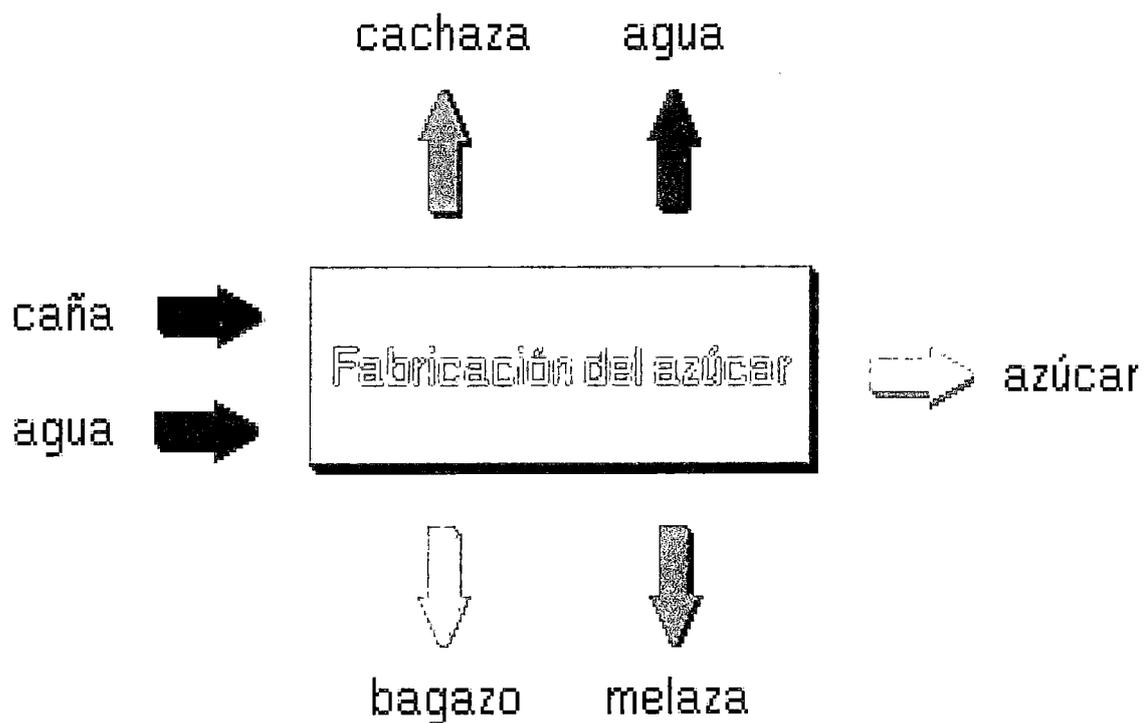
Material empleado para obtener vulcanizados de dureza elevada, en particular cuando se precisa que la densidad no sea muy alta y especialmente cuando son colores claros.

**CARGA INORGANICA (SILICE PRECIPITADA- RUBBERSIL)**

Compuesto que se agrega a la mezcla en vulcanización con el fin de aumentar su resistencia a la abrasión o pulimentación.

ANEXO N° 4

**Esquema simplificado del proceso de obtención del bagazo de la caña de azúcar**



## ANEXO Nº 5

# Cauchos reforzados con biomasas renovables

Dr. F. Carrasco  
Catedrático de Ingeniería Química  
Universidad de Girona  
y Dr. P. López  
Catedrático de Ciencia de los Materiales  
Terrassa. Universidad Politécnica de Cataluña

### 1. Introducción

Los materiales compuestos caucho-biomasa presentan un gran interés porque combinan la rigidez de las fibras celulósicas con la elasticidad del caucho. Se ha demostrado que la proporción de fibra que puede incorporarse al material compuesto depende de numerosos factores: adhesión fibra-matriz, relación L/D de las fibras, dispersión y orientación de las fibras, tipo de matriz elastomérica, tipo de agente de unión y tipo de fibra [1-5].

Existen grandes cantidades de biomasas residuales o excedentes (algas marinas, fibras lignocelulósicas madereras y no madereras, polisacáridos provenientes de plantas anuales) que pueden utilizarse como materiales biológicos de refuerzo en la fabricación del caucho, ya sea virgen o previamente desvulcanizado. Así pues, es posible sustituir los refuerzos convencionales (negro de carbono y sílice amorfa), que provienen de recursos no renovables, por nuevos refuerzos que se obtienen a partir de recursos renovables. De esta manera nace el biocaucho, que permitirá en un futuro no lejano producir neumáticos compatibles ecológicamente, dentro del marco de la sostenibilidad de los recursos naturales. Por otro lado, estas biomasas (especialmente si se trata de residuos) son mucho más económicas que los materiales de refuerzo del caucho convencional, por lo que permiten fabricar materiales de menor coste. Además, su valorización material posibilita una gestión medioambiental adecuada de las mismas.

### 2. Biocaucho con refuerzo de almidón de maíz

La compañía Goodyear de Europa que nacieron en los campos de maíz los neumáticos del siglo XXI [6]. De hecho, ha efectuado un trabajo de investigación que consiste en sustituir parcialmente el negro de carbono y la sílice amorfa por almidón de maíz, de tal manera que obtienen así un neumático más compatible ecológicamente [6]. Los resultados obtenidos se encuentran protegidos mediante una patente europea, la cual describe la preparación de nuevos compuestos de caucho y almidón, en presencia de un gigulano organosilano, como agente de unión [7]. Deben tenerse en cuenta varios aspectos a la hora de utilizar el refuerzo biológico polimérico: su morfología (forma y distribución granulométrica), la interacción en la interfaz matriz-refuerzo y las propiedades viscoelásticas (a altas y bajas frecuencias y a grandes y pequeñas deformaciones). La energía acumulada y disipada en la proximidad de la interfaz del refuerzo depende sobremanera de la forma del refuerzo. Cuanto más elípticas son las partículas de biopolímero, mayor es la sollicitación en los alrededores de la interfaz. Por el contrario, cuando más se asemejan las partículas a una esfera, menor es la energía acumulada y luego disipada en la proximidad de la interfaz. Por esta razón, los refuerzos esféricos, con ciclos de histéresis de amplitud limitada, constituyen la estructura ideal para la fabricación del neumático.

*refuerzos convencionales, tales como el negro de carbono y sílice amorfa, presentes en los cauchos comerciales, por biomasas, tales como el almidón de maíz, las algas verdes y las fibras celulósicas madereras y no madereras. Tal sustitución presenta importantes ventajas porque las biomasas son recursos renovables y su coste es generalmente inferior (ya que en muchos casos se trata de residuos o de materias excedentes que no han encontrado otros usos). Se analiza cómo afecta la proporción del refuerzo de biomasa a las propiedades físicas, mecánicas y térmicas del caucho resultante.*

7

éñese que el negro de carbono viene de combustibles no renovables, mientras que el almidón se extrae de recursos naturales anuales (y, por lo tanto, renovables). Declara que con esta tecnología se consigue reducir el consumo de energía y la contaminación atmosférica. Por un lado, disminuye la resistencia al rodamiento, con lo cual se consume menos combustible para recorrer una distancia determinada. También disminuye la contaminación acústica y las emisiones de dióxido de carbono: estas últimas responsables del efecto invernadero y, por ende, del calentamiento global de la Tierra. Debe tenerse en cuenta que, en el año 1991, la Comisión Europea y las principales industrias del continente llegaron a un acuerdo con el fin de reducir el 25%, antes del año 2008, las emisiones de dióxido de carbono contenidas en los efluentes gaseosos. Se trata, pues, de reducir las emisiones de dióxido de carbono de 186 g/km a 140 g/km, mediante mejoras técnicas, nuevos procesos y adecuados ciclos de vida de los productos. Se sabe que sustituyendo el 50% de los materiales de refuerzo por almidón se conseguiría un neumático más ligero y con un 40% menos de resistencia al rodamiento. De esta manera, la emisión de dióxido de carbono se reduciría a 110 g/km, lo cual supone un 21% del objetivo que se quiere alcanzar en el 2008. Además, el neumático a base de almidón de maíz es más económico, puesto que su coste es inferior al de los agentes de refuerzo que sustituye (negro de carbono y sílice amorfa).

En la preparación del biopolímero es importante tener en cuenta que el almidón extraído del maíz se trata termomecánicamente con el objetivo de obtener una configuración de gota. Dichas gotas son posteriormente tratadas con un agente hidrosilico capaz de crear la estructura necesaria a nivel de interfaz refuerzo-matriz. Además, para mejorar las propiedades del refuerzo, se utiliza un agente químico cohesivo (i.e. agente de unión) con el fin de unir químicamente el refuerzo a la matriz.

Los neumáticos con refuerzo ecoclimérico se comportan de

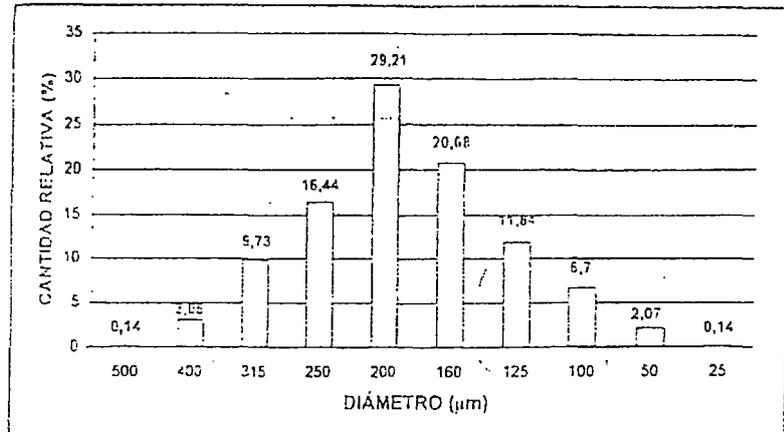


Figura 1  
Distribución granulométrica del alga Ulva

forma diferente a como lo hacen los neumáticos con refuerzo convencional (negro de carbono y sílice amorfa). A altas frecuencias (para temperaturas inferiores a 0°C), los bionumáticos presentan mayor adherencia, mientras que a bajas frecuencias (a temperaturas superiores a 0°C), la resistencia al rodamiento es menor.



Recientemente se ha llevado a cabo un trabajo de investigación, que se encuentra patentado [8], con el fin de sustituir parcialmente los refuerzos (sílice amorfa y negro de carbono) presentes en el caucho del neumático por algas verdes provenientes de la laguna de Venecia. Este estudio se ha enmarcado dentro de un proyecto de colaboración entre la Università di Roma "Tor Vergata", la Universidad de Girona y la compañía productora de neumáticos Trelleborg-Pirelli, de Tivoli (provincia de Roma). Téngase en cuenta que, tanto con las algas como con el almidón, es preciso utilizar un agente de unión para compatibilizar la matriz hidrofóbica de la goma con la matriz hidrofílica de los polisacáridos. La naturaleza y proporción de dicho agente de unión es una variable muy importante que debe optimizarse con el fin de conseguir un bionumático con altas prestaciones.

Las algas marinas verdes pertenecientes a la familia de las ulváceas representan una importante

biomasa aún inexplorada [9]. Crecen en respuesta a la eutrofización del agua de mar. Las algas *Ulva* proliferan sobre todo durante el verano en muchas lagunas de la costa (como, por ejemplo, la de Venecia, a la que acabamos de hacer referencia), creando serios problemas medioambientales. Por este motivo, su utilización presenta varias ventajas: por un lado, se lleva a cabo una gestión adecuada de un residuo y, por otro, su uso en la composición de los neumáticos permite abaratarlos sin comprometer la calidad en los mismos. Téngase en cuenta que la sílice amorfa tiene un coste de 0,75 €/kg, mientras que el alga no tiene ningún coste como materia prima (tan solo el correspondiente a la reducción de tamaño en un molino).

La figura 1 ilustra la distribución granulométrica de las algas tras la operación de molienda. Puesto que interesa tener un diámetro de partícula pequeño para la utilización del alga como material de refuerzo (mejorando así la adhesión con la matriz de caucho), se han rechazado las partículas con diámetro superior a 315 µm. El mayor porcentaje de partículas tiene un diámetro de 200 µm, siendo la curva aproximadamente simétrica alrededor de este valor.

Las muestras se han vulcanizado a 151°C durante 30 min y también se han extravulcanizado a 175°C durante 60 min (ambas condiciones características para la producción de diferentes tipos de neumáticos). Con el fin de caracterizar los materiales compuestos a base

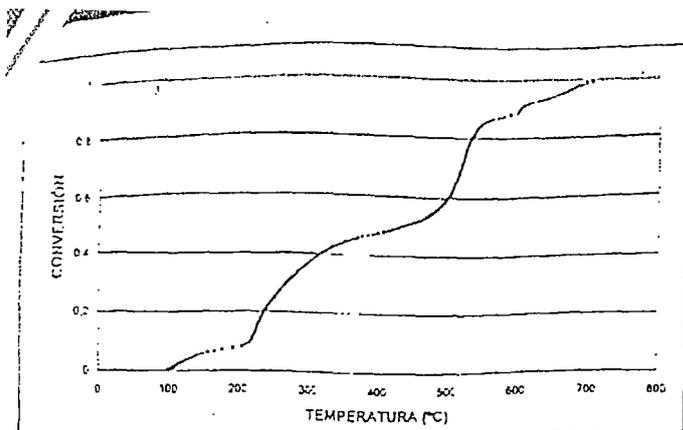


Figura 7. Variación de la conversión con la temperatura de la descomposición térmica del agente de unión, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

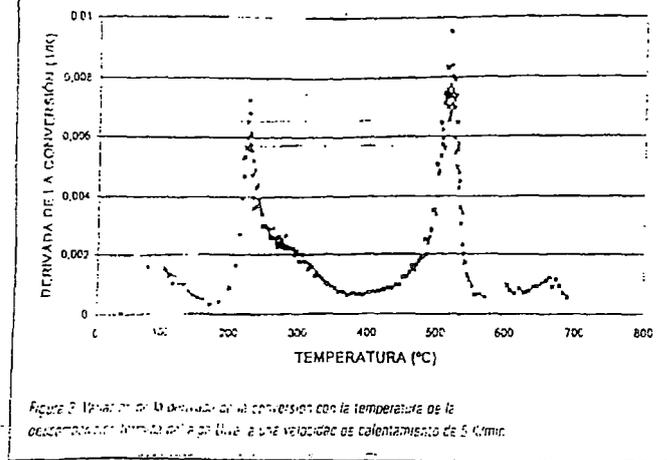


Figura 8. Derivada de la conversión con la temperatura de la descomposición térmica del agente de unión, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

la cual se encuentra capturada que si se encuentra sola.

## 4. Biocaucho con refuerzo de fibras celulósicas

### 4.1. Fibras celulósicas de bambú

Recientemente ha aparecido un gran número de publicaciones sobre materiales compuestos con matriz de caucho y refuerzo de fibras celulósicas, en presencia de un agente de unión. A continuación, se exponen trabajos de investigación que se han llevado a cabo sobre materiales compuestos con matriz de caucho con refuerzo de diferente tipo de fibras celulósicas. Obviamente, para vulcanizar la goma, se utiliza en la composición azufre, óxido de zinc, ácido esteárico y otros productos químicos.

Ismail *et al.* (2002) [10] han fabricado materiales compuestos con matriz de caucho natural y refuerzo de fibras de bambú. Con el fin de obtener una buena unión en la interfaz, han utilizado como agente de unión el tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo), comúnmente conocido como silano 69. Téngase en cuenta que el bambú es una planta anual y que su producción es ingente, de una forma muy particular en los países asiáticos. Cualquier uso industrial de estas fibras permitirá darles un valor añadido. Las fibras de bambú presentan numerosas ventajas: son recursos renovables, coste bajo (nulo en el caso de que se trate de un residuo), disponibilidad fácil, capacidad de ser modificadas mecánica y químicamente. Han incorporado hasta 50 phr de fibras de bambú. El tiempo de inducción (*scorch time*) y el tiempo de vulcanización disminuyen conforme aumenta el contenido en fibras, especialmente hasta 20 phr.

Por otro lado, a contenido de fibras constante, la presencia del agente de unión conduce a un decremento de estas variables. Esta mejora de la vulcanización es debida a una dispersión adecuada de las fibras en la matriz de caucho, especialmente en presencia del agente de unión. La viscosidad Mooney aumenta a medida que se incrementa una proporción de fibras superiores, y también es superior cuando se utiliza el agente de unión. Esto significa que la presencia del refuerzo en la matriz de caucho reduce la movilidad de las cadenas macromoleculares del elastómero.

La variación de la resistencia a la tracción y resistencia al rasgado vienen ilustradas en la figura 2 cuando el material contiene silano 69 como agente de unión. Se observa claramente un decremento de estas propiedades mecánicas al aumentar la proporción de fibras. Al añadir 10 phr de fibras, la resistencia a la tracción sufre un decremento del 33% y la resistencia al rasgado, del 10%. En el caso de los materiales con el mayor contenido en fibras (50 phr), la resistencia a la tracción es un 73% menor y la resistencia al rasgado, un 37% menor. Por consiguiente, se observa una clara disminución de las prestaciones mecánicas (la disminución de la resistencia a la tracción es más notoria que la de la resistencia al rasgado). De todas maneras, la adición de menos de 10 phr de fibras de bambú no debe hacer disminuir demasiado tales propiedades. Por otro lado, el bioelastómero es tanto más duro cuanto mayor es el contenido en fibras de bambú. Finalmente, la elongación a rotura disminuye al incorporar fibras, variando entre 750 y 200% (con agente de unión) al pasar de 0 a 50 phr de fibras. Cuando el material no contiene agente de unión, las prestaciones mecánicas son siempre significativamente menores.

Ismail *et al.* (2002) [11] también han fabricado otros materiales compuestos con matriz de caucho natural y refuerzo de fibras de bambú (hasta 50 phr). Con el fin de obtener una buena unión en la interfaz han utilizado como agente de unión una mezcla de fenol for-

## Valorización de Residuos

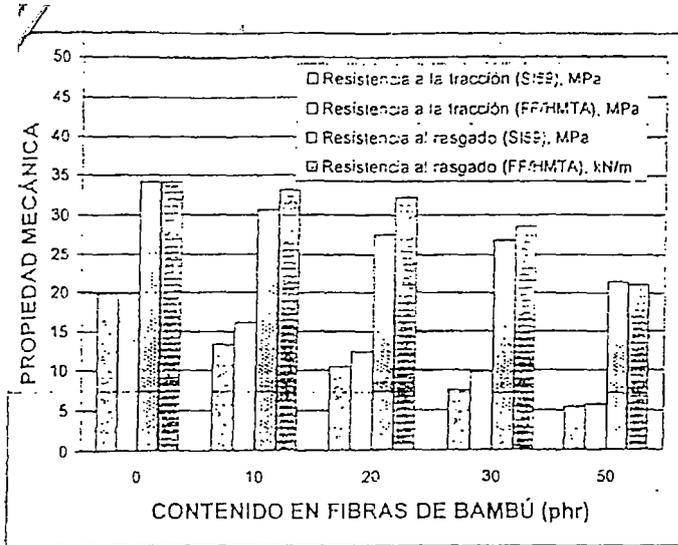


Figura 4. Variación de las propiedades mecánicas en función del contenido en fibras de bambú (phr) para dos tipos de agentes de unión.

rasgado y la elongación, viene provocada por diferentes motivos; por un lado, la granulometría no uniforme del refuerzo de fibras celulósicas, lo cual hace que el refuerzo sea incapaz de soportar los esfuerzos transferidos a la matriz de caucho. Por otro lado, la débil adhesión del refuerzo a la matriz, incluso en presencia de un agente de unión, deteriora el desarrollo de las propiedades mecánicas del material compuesto.

### 4.2. Fibras celulósicas de palmera

Ismail y Jaffri [13] han fabricado materiales compuestos con matriz de caucho natural reforzado con fibras de madera de palmera de aceite. Han producido materiales compuestos con diversas proporciones de fibras, que han ido hasta 50 phr. Como suele ocurrir, en general, las prestaciones mecánicas disminuyen al añadir fibras. La figura 5 confirma lo que se acaba de enunciar con dos propiedades mecánicas como son: la resistencia a la rotura y la resistencia al rasgado en función del contenido en fibras que tiene el material. Ahora bien, según cuales sean los valores de las propiedades que se pueden aceptar, será posible incorporar una cantidad de fibras celulósicas más o menos grande. Por ejemplo, la incorporación de 15 phr de fibras de palmera implica una disminución del 30% de la resistencia a la tracción y un 23% de la resistencia al rasgado. Sin embargo, la incorporación de 50 phr de fibras de palmera implica disminuciones mucho más significativas, del 66 y 69%, respectivamente.

maldehído y de hexametilentetramina. Así pues, la única diferencia respecto al material del estudio anterior es el agente de unión. Las variaciones de aumento o disminución de las diferentes propiedades van en el mismo sentido. Lo que sí varían son los valores absolutos, como se observa en la figura 4. De nuevo, como ya se ha comentado anteriormente, el aumento de la viscosidad Mooney al añadir fibras de bambú significa que ha aumentado la rigidez del material. Esta misma observación ha sido constatada por Kumar *et al.* (1995) [12] con materiales compuestos de caucho estireno butadieno reforzado con fibras de sisal. Al añadir 10 phr de fibras de bambú, la resistencia a la tracción sufre un decremento del 19% y la resistencia al rasgado, del 3%. Resulta claro que

el agente de unión utilizado en este trabajo es superior al silano 69, puesto que la disminución de las propiedades mecánicas es menos pronunciada cuando se añaden 10 phr de fibras de bambú. En el caso de los materiales con el mayor contenido en fibras (50 phr), la resistencia a la tracción es un 71% menor y la resistencia al rasgado, un 38% menor. Estos valores son idénticos a los obtenidos con silano 69. En consecuencia, la naturaleza del agente de unión afecta significativamente cuando el contenido en fibras es bajo, mientras que no tiene ninguna influencia apreciable cuando el contenido en fibras es alto.

La disminución de las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción, la resistencia al