

UNMDP - Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería en Materiales

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN MATRICES TERMOPLÁSTICAS LLDPE/PP Y PARTÍCULAS DE CAUCHO RECICLADO DEVULCANIZADO

Autores:

Sofía Paula Castella

DNI: 37784072

Legajo: 9678

Mail: soficastellaim@gmail.com

Martín Francisco Onorato

DNI: 39338034

Legajo: 11051

Mail: piraka.martin@gmail.com

Directora:

Valeria Pettarin

Codirectoras:

Lucía Asaro

Caren Rosales

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Mar del Pata, noviembre 2022



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

UNMDP - Facultad de Ingeniería - Departamento de Ingeniería en Materiales

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN MATRICES TERMOPLÁSTICAS LLDPE/PP Y PARTÍCULAS DE CAUCHO RECICLADO DEVULCANIZADO

Autores:

Sofía Paula Castella

DNI: 37784072

Legajo: 9678

Mail: soficastellaim@gmail.com

Martín Francisco Onorato

DNI: 39338034

Legajo: 11051

Mail: piraka.martin@gmail.com

Directora:

Valeria Pettarin

Codirectoras:

Lucía Asaro

Caren Rosales

Proyecto final para optar al grado de Ingeniero en Materiales

Mar del Pata, noviembre 2022

Índice

1. Introducción.....	4
1.1 La dependencia al plástico y la problemática creciente	5
1.1.1 La economía y el desarrollo sostenible como herramientas de cambio	5
1.1.2 Proyección de uso y fin de vida útil	7
1.1.3 El reciclaje y sus aportes para un ambiente sostenible.....	8
1.2 La presencia del plástico en los desechos actuales.....	10
1.2.1 Los residuos sólidos urbanos.....	10
1.2.2 Las poliolefinas y su abundancia en los desechos plásticos.....	13
1.2.3 El reciclaje de poliolefinas y sus dificultades.....	15
1.3 El caucho y los neumáticos, sus características, desechos y reciclaje.....	17
1.3.1 De lo natural a lo sintético.....	17
1.3.2 El uso del caucho en los neumáticos	20
1.3.3 Los neumáticos fuera de uso y los desechos asociados.....	23
1.3.4 El reciclaje del caucho y la obtención de GTR	24
1.3.5 Implementación del GTR como refuerzo en materiales compuestos.....	25
2. Objetivos.....	28
2.1 Objetivos específicos del trabajo	29
3. Materiales y técnicas	30
3.1 Materiales	31
3.2 Técnicas, procesamiento y ensayos	32
3.2.1 Devulcanización por microondas	32
3.2.2 Determinación de la potencia efectiva del microondas	37
3.2.3 Lavado con equipo Soxhlet	37
3.2.4 Ensayo de hinchamiento.....	38

3.2.5 Teoría de Horikx.....	40
3.2.6 Obtención de las mezclas ternarias.....	42
3.2.7 Obtención de las placas moldeadas por compresión	44
3.2.8 Caracterización térmica	46
3.2.9 Caracterización mecánica convencional.....	47
3.2.10 Caracterización a la fractura	51
4. Resultados y discusiones	57
4.1 Devulcanización de GTR.....	58
4.2 Caracterización de las placas de material ternario LLDPE/PP/GTR	65
4.2.1 Caracterización térmica por DSC	67
4.2.2 Ensayo convencional de tracción	72
4.2.3. Tenacidad a la Fractura.....	78
4.2.4 Evaluación de la influencia de las variables de devulcanización de GTR	84
4.3 Discusión de resultados	89
4.4 Reproducibilidad económica	91
5. Conclusiones.....	95
5.1 Trabajo a futuro	97
6. Anexos	99
Apéndice 1: Devulcanización.....	100
Apéndice 2: Ensayo convencional de tracción	105
Apéndice 3: Caracterización a la fractura.....	107
Apéndice 4: Aplicación del Análisis ANOVA.....	114
Apéndice 5: Fichas Técnicas del LLDPE y PP	124
7. Bibliografía.....	126

Resumen

La industria del automóvil ha producido grandes cantidades de residuos provenientes de neumáticos fuera de uso que son desechados, trayendo consigo problemas de carácter social y ambiental. El caucho proveniente de los neumáticos no se descompone fácilmente debido a que este es un polímero termorrígido que posee enlaces químicos entrecruzados que impiden su fusión y reprocesamiento, otorgándole un carácter no biodegradable a corto plazo. Por ende, no resulta sencillo llevar a cabo una práctica eficaz para reciclar estos componentes. Dentro de las alternativas se encuentra la reutilización del caucho como refuerzo: el uso de una matriz de poliolefinas recicladas que incluyen partículas de neumáticos reutilizados como refuerzo constituye una vía óptima para reciclar estos residuos. Sin embargo, en muchos casos la adhesión interfacial entre los componentes no es suficiente, por lo que se aplican algunos tratamientos previos sobre las partículas de caucho para conseguir mejores resultados.

En el presente trabajo se llevó a cabo la implementación y modificación de partículas de caucho GTR para su integración en matrices bifásicas de poliolefinas LLDPE/PP. La modificación consistió en devulcanizar las partículas de caucho mediante irradiación por microondas, probando diferentes medios solventes donde se colocaron las partículas, y variando el tiempo de exposición al proceso. Las partículas fueron procesadas junto con las poliolefinas en placas de material ternario LLDPE/PP/GTR mediante una prensa hidráulica. Finalmente, las placas fueron caracterizadas mediante distintas técnicas que incluyeron calorimetría diferencial de barrido, ensayos convencionales a la tracción y ensayos de fractura mecánica.

La técnica de irradiación por microondas permitió devulcanizar las partículas de caucho de forma exitosa. El uso de distintos solventes y el tiempo de estadía permitió evaluar la influencia de dichos factores sobre el grado de devulcanización y la integración posterior de las partículas a la matriz bifásica LLDPE/PP. Las placas de material ternario LLDPE/PP/GTR presentaron cambios en sus propiedades al incorporar las partículas de caucho devulcanizadas, mejorando principalmente la tenacidad de estos materiales al compararlos con la matriz bifásica de poliolefinas. En este sentido, las partículas de caucho pueden aportar buenos resultados como refuerzos al mejorar la integración de estas con la matriz bifásica.

1. Introducción

1.Introducción

1.1 La dependencia al plástico y la problemática creciente

La humanidad está en constante desarrollo, y bajo la premisa de mejorar la calidad y forma de vida, la sociedad se ha vuelto dependiente del uso indiscriminado de materiales poliméricos. Los llamados comúnmente “plásticos”, generalizando entre todas las variantes de polímeros, se han convertido en materia prima esencial en la elaboración, manufactura y consumo de todo tipo de productos, alcanzando así el estatus de materiales indispensables para la vida cotidiana. Los plásticos están presentes en una amplia variedad de productos del hogar, componentes de automóviles, envases y recipientes para comida, herramientas, en la medicina e incluso artefactos de placer y ocio, entre otros. Sus propiedades excepcionales y el nivel de desempeño alcanzado al ser utilizados han reflejado grandes ventajas que los hacen competitivos en el mercado con respecto a otros materiales. Sin embargo, su uso indiscriminado no fue acompañado de prácticas acordes de disposición final y, en consecuencia, grandes cantidades de polímeros son descartados sin contar con tratamientos adecuados que permitan darle utilidad al material al finalizar su vida útil. Estos desechos se acumulan tanto en volumen como en variedad a niveles que alarman, y a pesar de que sus efectos nocivos están teniendo repercusiones importantes, poco se ha logrado para combatir y solucionar la problemática. Entre el desconocimiento y el desinterés del público general por cómo reducir la cantidad de desechos debido a la falta de políticas claras y concisas que busquen reducir la acumulación de polímeros descartados, la sociedad se está encaminando a una realidad en donde la basura y la contaminación formen parte de un medio ambiente que poco a poco dejará de ser habitable. Con la finalidad de intentar revertir esta situación se han planteado varias alternativas que tratan de estimular la reutilización y el reciclado de estos materiales poliméricos, para poder seguir perpetuando un ambiente relativamente apto para la vida [1, 2].

1.1.1 La economía y el desarrollo sostenible como herramientas de cambio

La economía global se ha basado, desde hace varias décadas, en un sistema lineal que ha conseguido convencer a la mayoría de la población por la sencillez en su implementación. Como se puede apreciar en la Figura 1.1, dicho sistema consiste en la repetición coordinada de la extracción de materia prima, su manufactura y fabricación,

su utilización como producto obtenido, y su posterior eliminación y desecho. Con una velocidad de consumo semejante a la que se cuenta en la actualidad, este funcionamiento repetitivo trae a consecuencia varias desventajas, entre ellas, el agotamiento de los recursos naturales a largo plazo. Por ejemplo, la elaboración de los polímeros depende fuertemente del uso de hidrocarburos fósiles obtenidos por la industria petrolera. Estos hidrocarburos son recursos no renovables, y se obtienen de yacimientos petrolíferos que son difíciles de encontrar y, además, requieren de mucha mano de obra e infraestructura que termina repercutiendo fuertemente sobre los ecosistemas donde se desarrolla la actividad. Por lo cual, al proyectar un crecimiento constate en la producción de estos materiales, se puede incurrir en un agotamiento irreversible de dicho recurso [3].



Figura 1.1. Esquema ilustrativo del modelo de economía lineal [4].

Ante la posible falta de recursos, ya sea el petróleo u otros, y de las consecuencias negativas que puede traer al ambiente su explotación a gran escala, nace el concepto del desarrollo sostenible. Este concepto habla de la satisfacción de las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades, según lo establecido en el Informe Brundtland en 1987 [5]. Con el pasar de las décadas esta idea se fue reformulando, incorporando distintos ejes de trabajo, abarcando los ámbitos de la economía, la sociedad y el ambiente, interconectando y generando dependencias entre ellos, y estableciendo que el tiempo es un factor crítico, dado que la búsqueda por la sostenibilidad repercute tanto a corto como a largo plazo [6]. Teniendo presente la definición mencionada previamente, resulta imperativo encontrar e implementar medidas y acciones alternativas que ayuden a la preservación de los recursos naturales, y, en consecuencia, a la utilización razonable y consciente de los productos que se obtienen de dichos recursos.

Una de estas alternativas involucra cambiar de paradigma en cuanto a cómo se viene ejecutando y desarrollando la economía global. Surge entonces la economía circular como un nuevo concepto que busca terminar con el sistema anterior, como se muestra en la Figura 1.2, dándole a los desechos un carácter semejante al de las materias primas con el fin de poder utilizarlos y transformarlos otra vez en productos. Este enfoque permite reducir tanto la cantidad de desechos generados, como también bajar el nivel de explotación en busca de más recursos naturales, y así promover un flujo constante entre materia prima, producto y residuo, con un bajo gasto energético residual [7, 8].

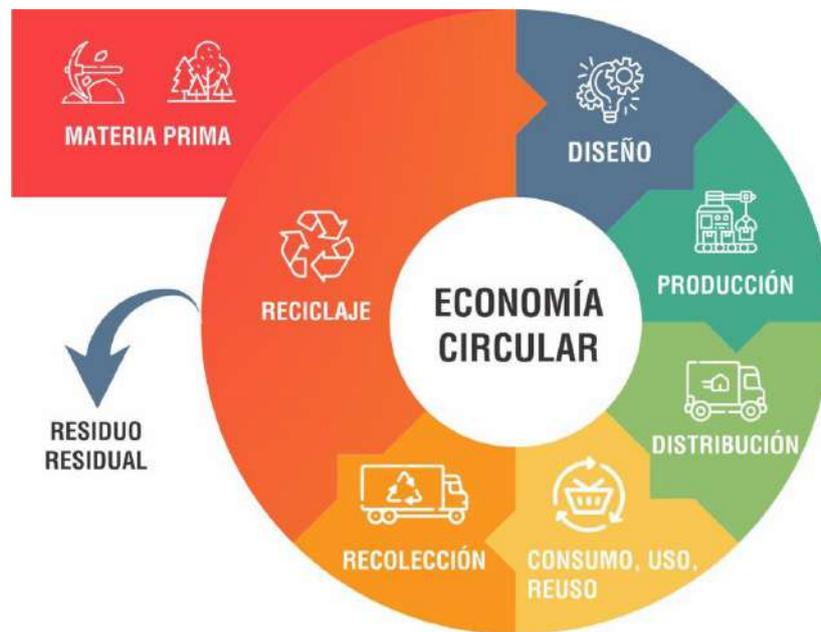


Figura 1.2. Esquema ilustrativo del modelo de economía circular ideal [9].

1.1.2 Proyección de uso y fin de vida útil

Los productos obtenidos de materiales poliméricos pueden clasificarse de acuerdo con la modalidad de uso que se les otorga: pueden ser de varias aplicaciones o duraderos, o de un único uso, descartables. Aquellos fabricados para ser duraderos tienen una expectativa de uso prologando medible en años, mientras que los otros son concebidos para desempeñar una función puntual y desecharse [10]. Queda en evidencia entonces que aquellos productos destinados a tener una única aplicación conformen el mayor porcentaje de los desechos plásticos, siendo algunos ejemplos los envoltorios, recipientes, bolsas, embalajes y artículos descartables [11]. Por esta razón, la

acumulación excesiva de desechos plásticos tiene relación directa con la proyección de uso que se tiene asociada a cada producto.

Al finalizar la vida útil de los productos plásticos, es decir, una vez cumplido su rol o propósito original, los desechos resultantes pueden tener diversos finales. Existen plásticos que posterior a su uso pueden reciclarse, o incluso, reprocesarse para conformar un material secundario que sirva para una nueva aplicación. De este modo se fomenta la reducción de residuos de manera inmediata y se incorpora la idea fundamental de la economía circular [12-14]. Otros plásticos son sometidos al tratamiento de pirolisis, mediante el cual se busca la reducción de volumen, y se obtiene energía. En este caso, sin embargo, es muy frecuente el uso de incineradores que pueden o no contar con reguladores de emisión acordes para controlar los gases emitidos a la atmósfera, por lo que resulta una técnica no muy recomendada [15]. Por último, están aquellos productos plásticos que mantienen los métodos convencionales de descarte. Sus desechos son agrupados y acumulados en los denominados “sistemas gestionados”, como es el caso de los rellenos sanitarios, o en su defecto, en vertederos a cielo abierto, generando contaminación y una seria problemática medioambiental [16].

Ante lo expuesto, el desafío actual se centra en la búsqueda de la reutilización o transformación de estos desechos comunes, como también en la prolongación de la vida útil de aquellos productos que puedan ser utilizados varias veces, tratando de mantener una relación acorde a los costos de producción y venta.

1.1.3 El reciclaje y sus aportes para un ambiente sostenible

El reciclaje y la reutilización de los productos resulta ser la metodología más conveniente al momento de afrontar la problemática de la acumulación de residuos. El concepto de reciclaje define a los procesos que buscan convertir a los desechos en nuevos productos o en materia prima para su posterior utilización. Resulta un método infalible para reducir el impacto ambiental y el agotamiento de los recursos, tratando de disminuir la cantidad de residuos presentes en los rellenos sanitarios y en el medio ambiente. También, es una herramienta que promueve la reducción de la contaminación de los suelos, el aire y las fuentes de agua, evitando la propagación de enfermedades y pestes [17-19].

Con respecto a los plásticos y los residuos que generan, se han clasificado distintos niveles de reciclaje cuyos nombres varían según las instituciones y las normas que los definen. Como se muestra en la Figura 1.3, según la norma ASTM D-7209-6 [20] se pueden distinguir cuatro tipos de procesos: reciclaje primario, secundario, terciario y cuaternario, los cuales se describen a continuación:

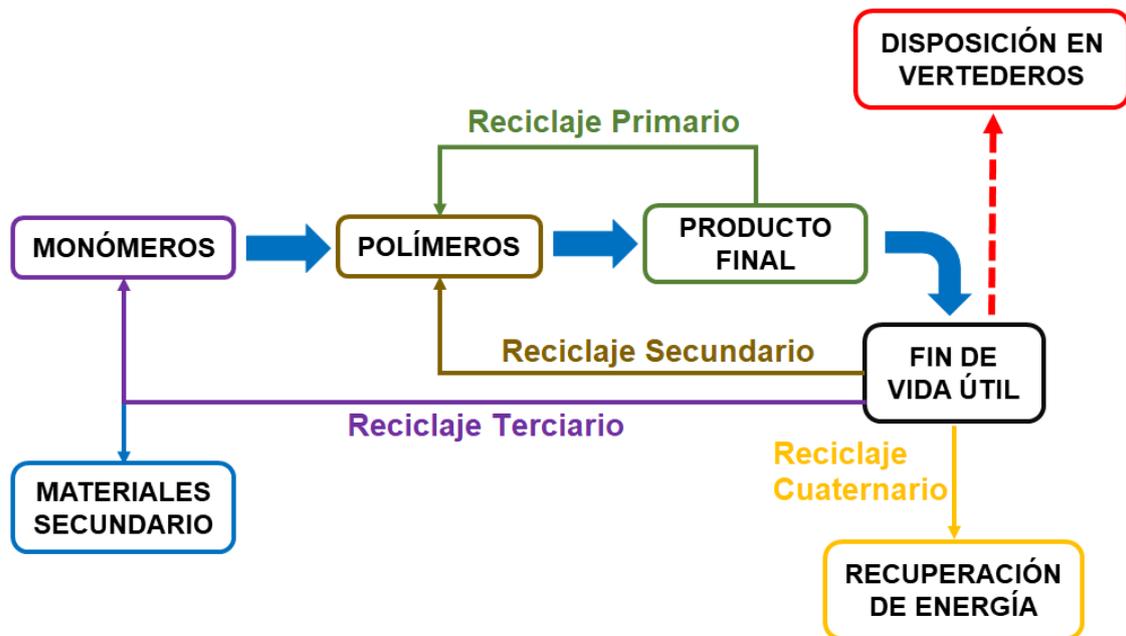


Figura 1.3. Esquema adaptado de los tipos de procesos de reciclaje [21].

- Reciclaje primario: abarca la reutilización de los productos para un nuevo ciclo de uso y no conlleva cambios esenciales. También abarca el reciclaje del material de desecho en plantas de procesamiento para su reutilización en la producción. Este tipo de reciclaje es simple y resulta de bajo costo, pero solo se puede aplicar en residuos limpios que no estén contaminados [17-19].
- Reciclaje secundario: establece el empleo del material utilizado, sin cambiar su estructura química, para una nueva aplicación. Es un tipo de reciclaje mecánico que requiere la clasificación de los desechos de polímero, la reducción del tamaño, y su posterior extrusión y/o pelletización. Es importante destacar que, manteniendo un control adecuado de las condiciones de procesamiento, muchos polímeros pueden atravesar varios ciclos de reciclaje mecánico sin sufrir una pérdida significativa en su rendimiento [17-19].

-
- Reciclaje terciario: en este caso, la estructura química del material cambia, logrando que los componentes resultantes puedan usarse para producir el material original nuevamente, u otros. Se utiliza en polímeros que ya no son adecuados para los métodos anteriores, aunque suele complementarse con procesos de reciclaje mecánico. Este reciclaje resulta muy beneficioso ya que permite obtener monómeros a partir del polímero [17-19].
 - Reciclaje cuaternario: solo aplica para aquellos plásticos que no son aptos para ningún otro tipo de reciclaje. Se utiliza para la recuperación de energía mediante pirólisis, lo cual puede tener consecuencias negativas respecto a la producción de gases de efecto invernadero y emisiones no controladas [17-19].

De lo expuesto anteriormente surge la necesidad de encontrar, para cada producto o material, la metodología más eficiente para su reciclado y de ese modo afrontar la problemática de la acumulación de desechos. Así se podrá lograr la preservación de los recursos, o en su defecto, la ralentización del agotamiento a gran escala.

1.2 La presencia del plástico en los desechos actuales

1.2.1 Los residuos sólidos urbanos

En función a lo establecido por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Nación Argentina se puede definir al término residuo como todo elemento, material, objeto o sustancia que, a consecuencia de los procesos de consumo y desarrollo de actividades humanas, es desechado o abandonado. Ampliando sobre este concepto se pueden encontrar a los residuos sólidos urbanos (RSU o PSW por sus siglas en inglés, *plastic solid waste*), los cuales tienen su origen en zonas residenciales, urbanas, comerciales, asistenciales, sanitarias, industriales o institucionales, con excepción de aquellos que se encuentren regulados por normas específicas [22]. Estos residuos traen aparejados riesgos ambientales y presentan un problema urgente para el desarrollo urbano referido a la salud pública, a los usos del suelo y a la mitigación del cambio climático. Además, al acumularse en basurales a cielo abierto incrementan la generación de gases de efecto invernadero, entre otros. En Argentina, la Ley N° 25.916 propone y regula el manejo adecuado de los desechos domiciliarios, promoviendo la gestión integral de los mismos, su valorización, y su disposición final.

Según cifras estadísticas previas a la pandemia del COVID-19, la mayor parte de la población en Argentina se ubica en zonas urbanas, lo que representa un promedio de generación diaria de RSU de 1,15 kg per cápita (49.300 toneladas diarias aprox.). De esta forma se obtiene un estimado de 18 millones de toneladas anuales de RSU [23]. Como se muestra en la Figura 1.4, en el caso de las jurisdicciones del Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA) y Gran La Plata, por ejemplo, los datos brindados por la Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado (CEAMSE) reflejan un incremento gradual en la cantidad de RSU producidos en los últimos años, con un leve descenso para finales de la década. A nivel local, se han realizado proyectos que estudiaron la situación de los RSU en el municipio [112]. La Dirección de Gestión de Residuos de la Municipalidad de General Pueyrredón, en su Informe del Estado del Ambiente de los años 2019 y 2020 reporta que el total de toneladas recolectadas diariamente de RSU es de 450 en invierno y 800 en verano, aproximadamente [24]. Del mismo modo, el Ente Municipal de Servicios Urbanos (EMSUR) estima que en Mar del Plata cada habitante genera 0,9 kg de basura diaria, lo que representa 1.200 toneladas diarias de residuos totales, incluyendo la poda y los residuos industriales [25]. En la Figura 1.5 se presenta la generación mensual de residuos en el Partido de General Pueyrredón en el período 2019-2020, según datos proporcionados por el EMSUR.

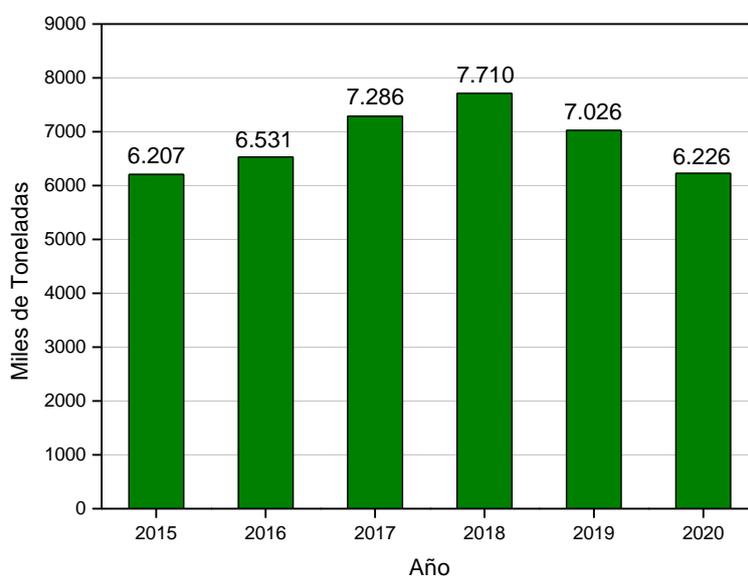


Figura 1.4. Residuos sólidos urbanos provenientes del AMBA y Gran La Plata, ingresados en CEAMSE en miles de toneladas (2012-2020) [23].

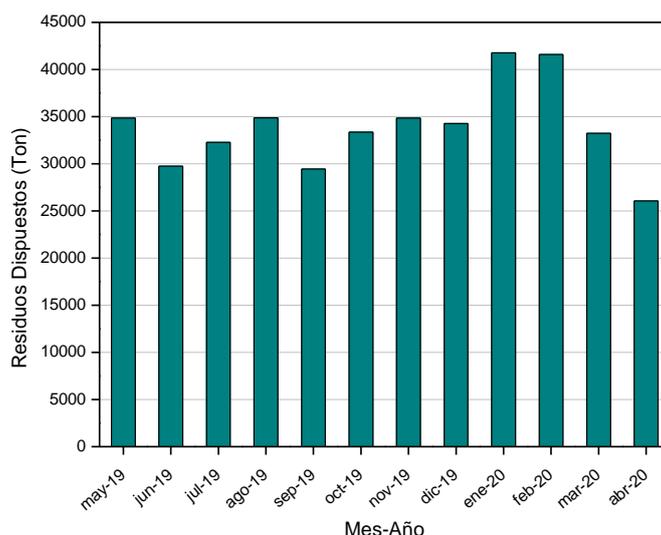


Figura 1.5. Residuos sólidos urbanos dispuestos mensualmente en el Partido de General Pueyrredón, reportados por el EMSUR [24].

Según datos proporcionados por CEAMSE [23], los RSU generados pueden agruparse en cuanto a su tipología en materiales orgánicos (compuestos por residuos alimenticios y residuos de jardín), residuos plásticos, papeles y cartones, residuos textiles, vidrios y metales, entre otros. En la Figura 1.6 se detalla la composición típica de los RSU. A su vez, dentro de los plásticos se pueden identificar los distintos tipos de polímeros que conforman este grupo, si bien su cantidad varía de acuerdo con el área geográfica analizada. Como se muestra en la Figura 1.7 los polímeros que predominan son las poliolefinas de polietileno (distinguiendo entre sus variantes de alta y baja densidad, HDPE y LDPE respectivamente) y polipropileno (PP). Otros polímeros que son encontrados con frecuencia en los residuos plásticos son el tereftalato de polietileno (PET), policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS), el poliuretano (PU), el policarbonato (PC), y el politetrafluoroetileno (PTFE); estos últimos tres son agrupados bajo la denominación “Otros”.

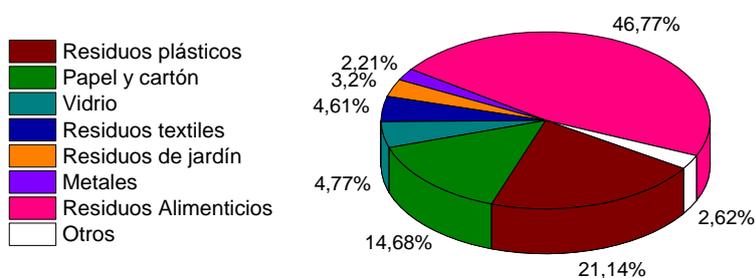


Figura 1.6. Composición de los residuos sólidos urbanos, elaborado con base en datos de CEAMSE [23].

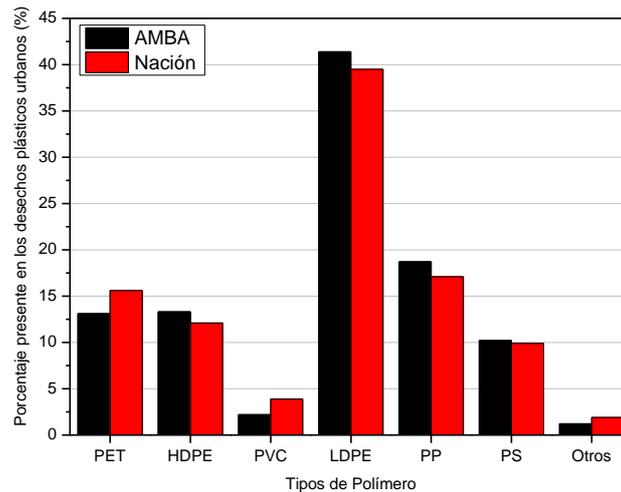


Figura 1.7. Porcentaje relativo de los tipos de polímero presentes en los residuos plásticos urbanos según datos extraídos del Instituto de Ingeniería sanitaria (FIUBA) y la Asociación Argentina para el Estudio de los Residuos Sólidos (ARS), 2012 [26].

1.2.2 Las poliolefinas y su abundancia en los desechos plásticos

Las poliolefinas representan el mayor porcentaje dentro de los desechos plásticos. Estos polímeros se presentan como resinas que derivan de la polimerización de monómeros de hidrocarburos insaturados que rompen su enlace doble entre carbonos para unir las moléculas. Las poliolefinas más comunes son el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), ambos con cadenas principales conformadas únicamente con átomos de carbono, y cuyas propiedades se ven influenciadas de acuerdo con las condiciones de procesamiento a la que se los expone (tipo de catalizador, proceso de polimerización, condiciones de reacción, etc.). De esta forma se pueden modificar características como la densidad o la distribución de pesos moleculares desde su preparación y así conseguir una versatilidad en su manufactura para diversas aplicaciones [27].

- El polietileno es la poliolefina por excelencia: su cadena principal solo cuenta con átomos de hidrogeno como grupos funcionales, y dependiendo de las condiciones de elaboración, se puede conseguir que su estructura molecular varíe en función de las cadenas que lo componen. Así puede obtenerse, como se muestra en la Figura 1.8, polietileno de alta densidad (HDPE) cuyas cadenas lineales le otorgan mayor porcentaje de cristalinidad, o bien polietileno de baja densidad (LDPE), donde las ramificaciones presentes reducen la cristalinidad. Una variante es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que presenta ramificaciones cortas coordinadas entre las cadenas lineales principales [27, 28].

- El polipropileno conforma el segundo grupo de poliolefinas más frecuentadas por la industria: a diferencia del PE, en su cadena principal se ubican alternados grupos metilo que, en función de su ubicación espacial, permiten clasificar las distintas variantes del polímero de acuerdo con la tacticidad. En la Figura 1.9 se muestran los distintos arreglos moleculares del PP. Por un lado, el PP isotático se obtiene cuando dichos grupos funcionales se ubican del mismo lado de la cadena, otorgando una mayor cristalinidad al material. Por otro lado, se puede identificar al PP sindiotático, el cual presenta alternados a los grupos metilos en su distribución. Por último, cuando la orientación de los grupos metilos es al azar, se habla de PP atático, que carece de ordenamiento espacial [27, 28].

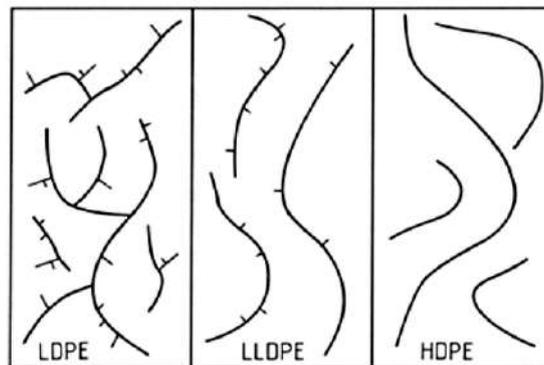


Figura 1.8. Representación esquemática de las distintas estructuras moleculares del PE [27].

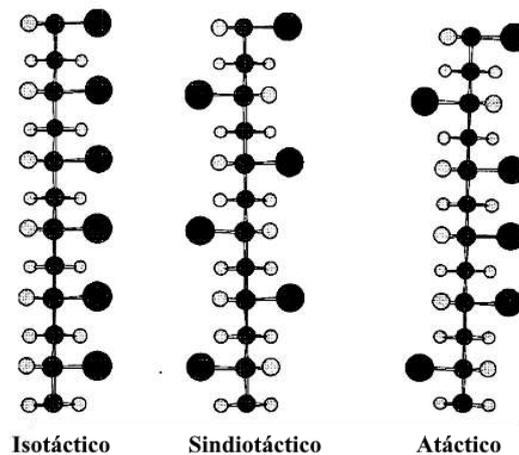


Figura 1.9. Representación esquemática de las distintas estructuras moleculares del PP [29].

Debido a la facilidad en su procesamiento y producción, sus muy buenas propiedades finales y su bajo costo, estas poliolefinas están presentes en muchos productos de consumo masivo. Como se muestra en la Figura 1.10, estos productos abarcan

mayoritariamente a los envoltorios, envases y *packaging*. Por lo cual, al tener destinado un único uso y ser desechados de forma inmediata, son parte de los materiales más comunes dentro de los desechos urbanos [30].

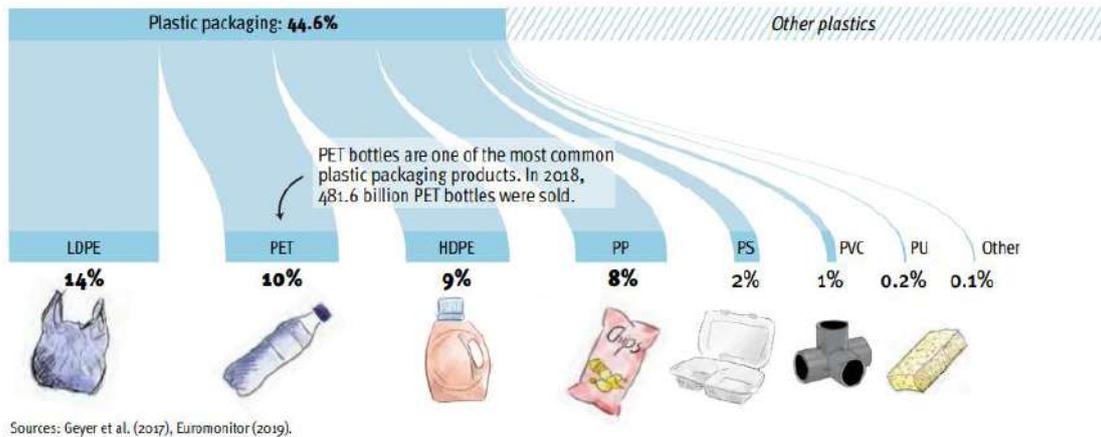


Figura 1.10. Uso mundial de plástico para envoltorios y recipientes entre 2002 y 2014 [30].

1.2.3 El reciclaje de poliolefinas y sus dificultades

Existe una clasificación numérica que enumera a los distintos polímeros que pueden reciclarse por alguno de los procesos mencionados. Está basada en las composiciones de plásticos presentes en los desechos sólidos urbanos y las propiedades y características atribuidas a estos. En la Figura 1.11 se presentan los siete grupos más frecuentados por las industrias. Para el caso de las poliolefinas HDPE, LDPE, y el PP, sus números son el 2, 4 y 5 respectivamente.



Figura 1.11. Clasificación numérica de los polímeros reciclables [31].

Según datos del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, en los últimos años se ha evidenciado que alrededor del 72% de los desechos plásticos mundiales terminan en vertederos o son desparramados en el medio ambiente sin ser tratados o reutilizados [30]. Solo un 14% de los desechos son reciclados por los métodos convencionales, y el resto es destinado a la incineración. Esto es atribuido en parte a la dificultad de separación entre los distintos polímeros que conforman los

desechos, además de la falta de infraestructura e industrias que promuevan el reciclaje como estrategia para reducir los residuos.

El reciclaje mecánico generalmente consta de cuatro etapas fundamentales: recolección, limpieza, clasificación y reducción de tamaño. Para realizar el reciclaje de forma ideal cada tipo de polímero se debe reciclar de forma individual, limpia y homogénea. No obstante, dependiendo del origen de extracción de los residuos plásticos, estas etapas podrán o no llevarse a cabo de forma exitosa. A diferencia de los residuos provenientes de la industria, cuyas composiciones suelen ser más distinguibles, aquellos provenientes del post-consumo (domiciliarios o comerciales) suelen representar una dificultad superior dado que presentan composiciones variadas de polímeros entre los distintos productos y están acompañados de suciedad y materia orgánica que los contamina [21].

Una forma efectiva y recurrente aplicada para la separación entre los distintos tipos de polímeros es la técnica de flotación, donde a partir de tanques o hidrociclones, se los diferencia separándolos por densidad. Sin embargo, esta técnica solo logra identificarlos respecto al fluido utilizado (agua), pero no entre sí. Por ende, mezclas de polímeros que floten por igual o que se sumerjan a la misma distancia no pueden identificarse entre sí. En la Tabla 1.1 se puede apreciar que mezclas de poliolefinas de PE y PP son más difíciles de distinguir dado a las similitudes entre sus densidades [21, 32].

Tabla 1.1. Rango de densidades para polímeros típicos de los desechos plásticos [32].

Polímero	Densidad [g/cm³]	Comportamiento en el proceso de flotación en agua
PP	0,9 – 0,92	Flota
LDPE	0,91 – 0,93	Flota
HDPE	0,94 – 0,96	Flota
PS	1,03 – 1,06	Variable
PET	1,30 – 1,38	Se hunde
PVC	1,32 – 1,45	Se hunde

Actualmente, los procesos de reciclaje mecánico de plásticos tienen en cuenta lo explicado anteriormente, y han buscado la forma más eficiente de lograr una separación adecuada entre los distintos polímeros. Entre una serie de lavados, trituraciones,

tamizados y flotaciones se ha podido separar al HDPE del LDPE y PP, mientras que a estos dos últimos se los obtiene en fracciones relativas, alcanzando así muestras de partículas destinadas como materia prima secundaria. Se ha reportado en bibliografía que se han conseguido muestras que presentan proporciones de LDPE/PP entre 80-60/20-35 en su composición [21, 33]. Resulta entonces de interés buscar metodologías de reciclaje que permitan aprovechar las mezclas de polímeros para usarse como materia prima secundaria.

1.3 El caucho y los neumáticos, sus características, desechos y reciclaje

1.3.1 De lo natural a lo sintético

El caucho se obtuvo inicialmente del fluido lechoso, o bien del látex, producido por plantas leñosas de regiones tropicales o subtropicales (*Hevea brasiliensis*) [34]. Presenta una estructura a base de poliisopreno que le confiere al material carácter de elastómero, y manifiesta una elevada elasticidad ante esfuerzos aplicados [35-37]. Puede ser destinado para varias aplicaciones, de las cuales según el método de procesamiento pueden derivar en su uso para adhesivos, aislaciones o bien cintas de fricción, entre otros [38]. Además, el caucho natural es sometido a un proceso de modificación química previo a su aplicación en la industria. Este proceso se conoce como vulcanización, y consiste en entrecruzar las cadenas poliméricas mediante la formación de enlaces entre ellas. Estos enlaces son generados por agentes vulcanizantes, como átomos de azufre en cadenas cortas, puentes del tipo carbono-carbono, radicales orgánicos polivalentes, clusters iónicos o incluso iones metálicos polivalentes. Como se muestra en la Figura 1.12, los agentes consiguen romper las uniones C-H adyacentes a los dobles enlaces del tipo carbono-carbono en la cadena principal, y así vincularse formando un nuevo enlace que permite conectar varias cadenas entre sí.

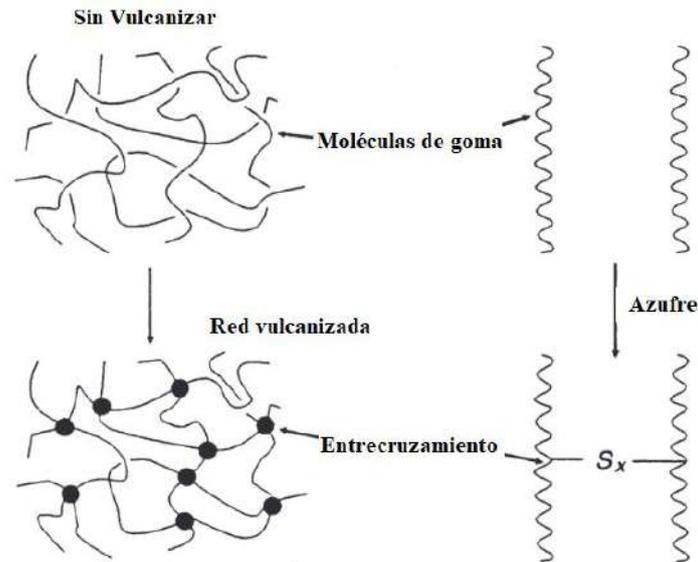


Figura 1.12. Esquema ilustrativo de la formación de la red entrecruzada de goma por vulcanización [39].

El proceso de vulcanización es realizado típicamente en mezcladores o dentro de moldes cerrados a presión calentando el caucho y agregando los agentes vulcanizantes, obteniendo una red entrecruzada de polímero termorrígido [39]. De esta forma se mejoran las propiedades mecánicas, incrementado la resistencia y elasticidad del compuesto, además de proporcionarle una mayor durabilidad. Este proceso es considerado irreversible, dado que resulta muy difícil que se rompan los enlaces que logran el entrecruzamiento. Ante la formación de la red entrecruzada, el caucho resulta casi insoluble ante cualquier solvente, y no puede ser procesado por ningún medio que lo haga fluir. Es por ello que la vulcanización se lleva a cabo únicamente cuando el material se encuentra moldeado en su geometría final [39].

Actualmente, la vulcanización del caucho se realiza principalmente utilizando azufre como agente entrecruzante, y, si bien este agente tiene una velocidad de reacción lenta, se lo adiciona en conjunto con otros componentes que consiguen acelerar la cinética de entrecruzamiento [39, 40]. Por consiguiente, la mezcla de agentes de reacción se denomina paquete de curado, o bien *cure package*, el cual, dependiendo el tipo de caucho, varía en sus proporciones para obtener buenos resultados de reacción. La cantidad de puntos de entrecruzamiento logrados por los átomos de azufre afecta las propiedades que exhibe el caucho vulcanizado, entre ellas, la resistencia térmica, la flexibilidad y la resistencia a la abrasión. Sobre estas ventajas nacen las diversas

aplicaciones del material, de las que se destacan su implementación en las rodaduras de los neumáticos de vehículos y cintas transportadoras, carcazas de tuberías y bombas de transporte, mangueras, rodillos, amortiguadores, reductores de vibraciones, pelotas deportivas, indumentaria impermeable y aislante eléctrica, revestimientos y carcazas, etc. [41].

Acompañado por la aparición de nuevas tecnologías, y potenciado con una demanda creciente del mercado por el uso de las gomas, comenzó a optarse por otras formas de obtención del caucho. De esta manera se logró impulsar el desarrollo del caucho sintético, el cual se elabora con materia prima proveniente principalmente de petróleo, carbón, aceite, gas natural y acetileno; en otras palabras, de hidrocarburos y aditivos [42, 43]. Varios tipos de caucho sintético fueron elaborados por diferentes industrias, ampliando el horizonte de monómeros y componentes aplicados para imitar la estructura del poliisopreno, y logrando que grandes empresas como Goodyear Co., Standard Oil Co. o Goodrich Co. se impusieran en el mercado con sus patentes y diseños [44]. En la Figura 1.13 se muestran algunos ejemplos de los tipos de caucho disponibles en el mercado. De entre los distintos tipos de caucho sintético, aquellos utilizados con mayor frecuencia son las gomas de poliestireno-butadieno (SBR), de policloropreno (CR), de poliacrilonitrilo-butadieno (NBR), de copolímero isopreno-isotutileno (IIB), homopolímero isobutileno (PIB), y a base de polietileno-polipropileno (EPDM) [43, 45].

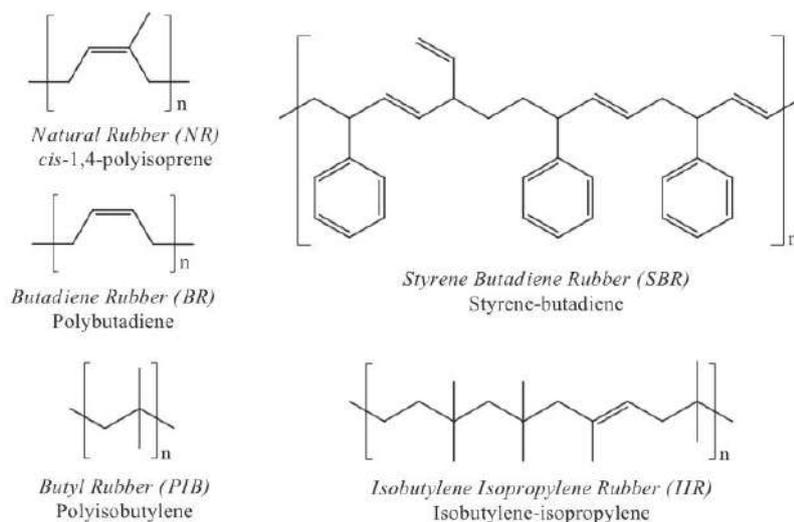


Figura 1.13. Estructuras moleculares típicas de distintos tipos de caucho usados para neumáticos [46].

Del mismo modo que al caucho natural, al sintético se lo puede vulcanizar para mejorar propiedades tales como la resistencia y durabilidad. Sin embargo, dependiendo del tipo de monómero fundamental que conforme el caucho, se deben agregar otros agentes para facilitar el entrecruzamiento entre las cadenas. De esta forma, como se muestra en la Figura 1.14, el caucho sintético puede imitar las características de su contraparte natural, e incluso superarlas para prestaciones específicas [45, 47]. Actualmente, el uso de caucho sintético predomina, superando desde comienzos del siglo XXI en un 65% a la industria tradicional del látex natural a nivel global [48].

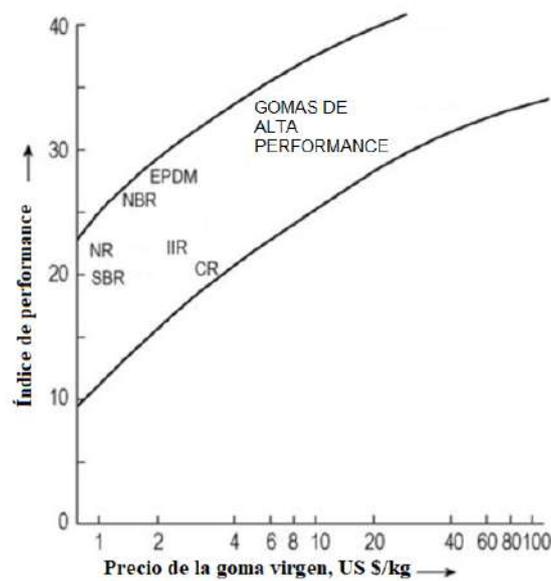


Figura 1.14. Comparativa de desempeño de distintos cauchos y su precio de obtención [45].

1.3.2 El uso del caucho en los neumáticos

Con el avance de la industria automotriz, el uso de neumáticos se ha expandido y su demanda se ha incrementado constantemente a lo largo de las últimas décadas. Esto se debe a la posibilidad del caucho a resistir las severas condiciones del entorno durante su vida útil, ya sea ante la presencia de agentes químicos abrasivos, altas temperaturas, radiación y esfuerzos de corte [49].

La estructura actual de los neumáticos cuenta con una cámara interna inflada con aire que proporciona flexibilidad para absorber impactos al pasar por superficies rugosas. Además, poseen un trazado sobre la superficie que actúa de huella, o bien, de parche de contacto al momento de interactuar con el suelo, logrando así que se equiparen el peso del vehículo con la fuerza de soporte sobre la superficie para prevenir deformaciones

excesivas del neumático [50]. Hoy en día estos diseños se utilizan en muchos tipos de vehículos, entre ellos, automóviles, bicicletas, motocicletas, colectivos, camiones, equipos pesados y aviones.

Como se ve en la Figura 1.15, los neumáticos cuentan con diferentes capas, cuyas funciones o propósitos se detallan a continuación:

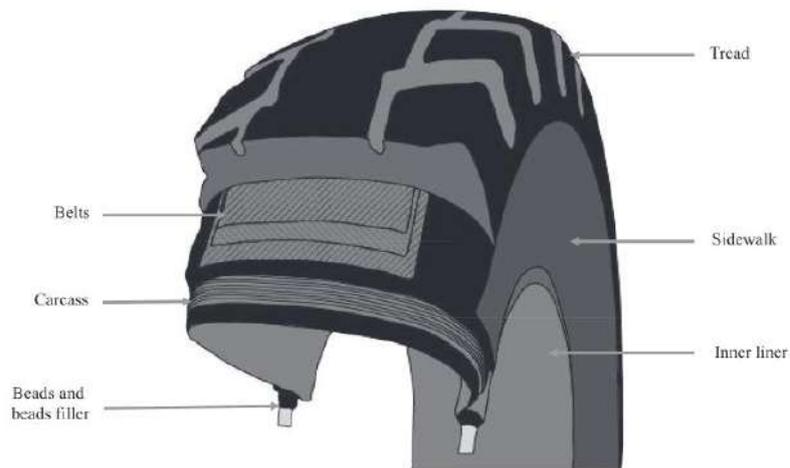


Figura 1.15. Estructura del neumático, basada en el modelo de Michelin XTXL [46].

- La banda de rodadura (*tread*): es la capa en contacto con el suelo, le brinda movilidad al vehículo. Está compuesta de caucho (tanto natural como sintético) con buena resistencia al desgaste y a los agentes abrasivos. Presenta surcos moldeados que permiten la circulación de agua fuera de la zona de apoyo, reduciendo el riesgo de resbalamientos [46, 51].
- Las correas o cinturones (*belts*): proveen soporte estructural a la capa externa, y pueden conformarse de goma, junto con mallas de acero o fibras textiles [46, 51].
- Las paredes laterales o flancos (*sidewalls*): mantienen al neumático unido a la llanta de la rueda, y soportan los golpes propiciados por el camino para mantener la integridad de la estructura. Deben tener una buena resistencia a la propagación de fisuras y resistir al ataque de gases, como el ozono, en el aire [46, 51].
- La carcaza (*carcass*): proporciona la estructura interna del neumático y está hecha de cuerdas y alambres de polímero y/o metales recubiertos de caucho [46, 51].
- La capa interna (*inner liner*): es la capa que mantiene contenido el aire a altas presiones. Está compuesta en general por gomas sintéticas de butileno que presentan muy baja permeabilidad [46, 51].

-
- Los talones (*beads*) y los rellenos (*beads filler*): los primeros aseguran la conexión del neumático con la llanta de la rueda, mientras que los rellenos proporcionan una interfaz de transición entre la sección rígida de los talones y la capa interna. Se confeccionan a partir de alambres de acero recubiertos de goma [46, 51].

En lo que refiere a la composición, de acuerdo con el uso que se les otorgue (por ejemplo, si se utilizan para vehículos que realizan trayectos largos, o para el frenado de aviones) como también el ambiente al que se los exponga (considerando la topografía del trayecto, la temperatura y la humedad presente), los neumáticos exhiben una variedad de formulaciones y componentes. En la Tabla 1.2 se detallan las composiciones más frecuentadas para la elaboración de los neumáticos. La mayoría de los casos presentan como componente principal mezclas de diferentes cauchos sintéticos como los SBR, NBR, IIB, junto con una pequeña proporción de caucho natural, ambos localizados preferencialmente en las bandas de rodadura y los frontales [46]. Para mejorar el rendimiento se añaden a estas composiciones refuerzos minerales de sílice y negro de humo que contribuyen a mejorar la resistencia a la abrasión. El tamaño de partículas de estos refuerzos varía de acuerdo con la capa a la que se añadan. Los alambres metálicos, tanto de aceros como de otras aleaciones, se implementan a modo de refuerzos estructurales, junto con las mallas y fibras poliméricas, las cuales son preferentemente de nylon o poliéster. Por último, los agentes vulcanizantes y aditivos facilitan la manufactura de los neumáticos, al intervenir en la vulcanización del caucho presente. Se usan compuestos de azufre, óxidos de zinc o ácidos esteáricos como agentes, y aceites, antioxidantes y otros compuestos que previenen daños causados por el ozono como aditivos para facilitar el proceso.

Tabla 1.2. Composiciones típicas de neumáticos en función de su uso [46].

Material	Neumático de autos	Neumáticos de tractores	Neumáticos para transportes fuera de carretera ⁽¹⁾
Gomas/Elastómeros (% en peso)	47,0	45,0	47,0
Negro de humo y sílice (% en peso)	22,5	21,0	22,0
Metales (% en peso)	14,0	23,5	12,0
Textiles (% en peso)	5,5	1,0	10,0
Agentes vulcanizantes (% en peso)	2,5	3,0	3,0
Aditivos (% en peso)	8,5	6,5	6,0

⁽¹⁾ Los neumáticos para fuera de carretera corresponden a aquellos utilizados para transportes en construcciones, en zonas industriales u otros usos agrícolas.

1.3.3 Los neumáticos fuera de uso y los desechos asociados

Con el uso y la exposición al medio, los neumáticos sufren un desgaste considerable que les impide tener una vida útil prolongada. Dadas las particularidades de elaboración y su composición y morfología, los neumáticos entran en la categoría de materiales no biodegradables y no ecológicos. Si bien se ha estudiado el efecto de las bacterias y hongos sobre la degradación de cauchos sintéticos [48], al presentar una estructura reticulada mezclada con estabilizantes y aditivos resulta muy difícil que atraviesen un proceso de biodegradación. Por otro lado, los neumáticos exhiben una elevada capacidad calorífica que los convierte en componentes difíciles de controlar al ser expuestos al fuego. Los gases emanados por los incendios de neumáticos son nocivos para el medio ambiente: contienen humo negro, dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, y liberan compuestos orgánicos volátiles y demás contaminantes que pueden penetrar los suelos y deteriorarlos [21, 52]. Por esta razón su implementación en el proceso de pirólisis para recuperación de energía no es recomendada cuando las condiciones de regulación de emisiones no están validadas. Por último, dada la forma de los neumáticos, cuando son apilados al aire libre generan lugares propicios para el almacenamiento de agua y residuos por períodos prolongados, permitiendo la proliferación de insectos y mosquitos transmisores de enfermedades como el dengue o el zika [52, 53].

En Argentina, las estadísticas del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) reflejan que se desechan entre 110.000 y 130.000 toneladas de neumáticos anuales. La empresa Regomax actualmente se encarga de la recolección y triturado de los neumáticos fuera de uso, alcanzando así capacidades superiores de reciclado de 12.000 toneladas anuales. Sin embargo, dado que no existe una ley para la disposición final de los neumáticos que rija en el país, son pocos los municipios que se han comprometido con la recolección de estos desechos, propiciando su acumulación en vertederos a cielo abierto o en espacios abiertos sin regulación. Actualmente, la resolución 522 - E/2016 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Nación [54] sirve como referencia para el manejo de estos residuos y promueve su reutilización en sectores específicos como alternativa a los vertederos [53].

1.3.4 El reciclaje del caucho y la obtención de GTR

Para llevar a cabo el reciclaje de los neumáticos fuera de uso es importante considerar su estructura. Debido a que están compuestos por varios materiales (caucho, metales y textiles, entre otros) se debe realizar una separación minuciosa que permita poder trabajar sobre cada componente de manera autónoma.

La trituración y obtención de partículas de caucho, GTR, conocido por sus siglas en inglés *ground tire rubber*, resulta ser una alternativa viable para su reutilización. A pesar de representar un proceso complicado que demanda de equipos y maquinaria específica, es un método de reciclaje mecánico que puede extrapolarse a escala industrial y permite obtener una materia secundaria [21, 36, 49]. Para llevarse a cabo, primero se realiza una remoción selectiva de los componentes del neumático y luego se procede con la trituración ordenada del caucho en diferentes instancias, reduciendo el tamaño de las partículas a rangos adecuados para su posterior uso. En la Tabla 1.3 se muestran los tamaños típicos de las partículas de GTR utilizadas en diversas aplicaciones.

Tabla 1.3. Granulometría de GTR utilizada en diferentes aplicaciones [55].

Aplicaciones del GTR	Granulometría del GTR [mm]
Bases elásticas en pavimentos deportivos	1,5 – 5,0
Campos de pasto artificial	0,5 – 2,0
Pavimentos multiusos	1,5 – 4,0
Suelos de seguridad	1,5 – 4,0
Aislamiento acústico y contra ruidos de impacto	0,5 – 1,5
Pistas de atletismo	1,5 – 4,0

1.3.5 Implementación del GTR como refuerzo en materiales compuestos

Dentro de las posibilidades de uso de las partículas de GTR, un camino prometedor es su uso como aditivo en matrices poliméricas, en forma análoga a como se han utilizado partículas elastoméricas vírgenes [56]. Las matrices utilizadas para ser reforzadas con GTR pueden ser tanto de polímeros termoplásticos como termorrígidos, siendo los primeros los más frecuentes [21, 49, 51]. Esta práctica busca mejorar el comportamiento mecánico, la resistencia y la ductilidad de diversos polímeros que por sí solos no presentan las propiedades mecánicas óptimas para una determinada aplicación. Al mismo tiempo, al usar refuerzo de material reciclado se busca reducir el costo de producción, a cambio de obtener nuevos materiales compuestos adecuados para desempeñar funciones diversas.

Sin embargo, existen varios factores que deben considerarse al procesar un material compuesto, dado que el comportamiento final del mismo se verá afectado por cada componente. Se pueden mencionar tanto la composición, el tamaño, la morfología de los componentes, las condiciones de procesamiento y la adhesión interfacial, entre otros aspectos. Es así como surgen varias dificultades al momento de realizar la combinación entre las partículas de GTR y la matriz polimérica, enfocadas en la compatibilidad entre ambas fases. La motivación actual se enfoca en la búsqueda de técnicas de procesamiento que mejoren la interacción interfacial entre ambos componentes [36, 38, 49, 51, 57].

Una de las técnicas para mejorar la interacción GTR/polímero se basa en la modificación de las partículas de GTR con el objetivo de devolverles su carácter original previo a la vulcanización, rompiendo los enlaces de azufre y permitiendo que las cadenas recuperen su reactividad con los grupos funcionales. Dicho procedimiento se denomina devulcanización. En otras palabras, se busca reducir el entrecruzamiento para beneficiar la integración de las partículas de caucho con la matriz polimérica [58]. En este campo, se han investigado diversas formas de llevar a cabo la devulcanización utilizando ultrasonido, agentes químicos, compuestos orgánicos con microorganismos, mediante la aplicación de esfuerzos termomecánicos o bien de irradiación con ondas microondas [36, 51, 58-60]. Respecto a este último método, al hacer incidir sobre las muestras de GTR ondas de microondas de longitud controlada, se consigue incrementar el movimiento de las moléculas y, en consecuencia, la temperatura de la goma, logrando romper los enlaces de azufre-azufre sin dañar la estructura de las cadenas principales. Numerosos estudios han demostrado que esta técnica es efectiva para modificar la estructura de las partículas y mejorar la interacción de éstas con las matrices poliméricas. Se han reportado casos en los cuales se mejoran las propiedades mecánicas, entre ellas la tenacidad, al agregar partículas devulcanizadas a un compuesto (respecto al material compuesto sin modificar químicamente) [61-64]. No obstante, el control sobre la efectividad de la devulcanización como la verificación de la interacción entre materiales es sensible a las condiciones de tratamiento, por lo que no existe una metodología definida que establezca tiempos ni proporciones que garanticen el éxito en el proceso de irradiación [65, 66].

Es entonces que surge la idea de evaluar las posibles combinaciones de materiales que permitan la reutilización de desechos urbanos en beneficio de obtener compuestos con prestaciones competitivas a escala industrial. Entre ellos, la implementación de poliolefinas de desechos plásticos como matrices poliméricas junto a refuerzos de partículas de GTR. Y dado que, las poliolefinas más frecuentadas son el PP y el LDPE, ambos con densidades similares que dificultan su separación por métodos de flotación para el reciclado, resulta conveniente pensar en una matriz combinada de ambos polímeros para evitar incurrir en gastos de separación y aprovechar al máximo su integración. A pesar de que las partículas de GTR no presentan una buena interacción con estas poliolefinas, el desafío es poder mejorar dicha interacción, ya sea por el

método de devulcanización por microondas u otros semejantes, y obtener una mezcla final con propiedades mecánicas favorables para su re-utilización.

2. Objetivos

2. Objetivos

El presente proyecto final busca implementar una alternativa para la reutilización de residuos sólidos urbanos con el fin de innovar en nuevos materiales compuestos que puedan confeccionarse por métodos convencionales, que tengan un buen desempeño y un costo de producción moderado. El objetivo principal es adicionar partículas de caucho proveniente de neumáticos fuera de uso en una matriz bifásica LDPE/PP, aplicando previamente el método de devulcanización por microondas para mejorar la interacción entre las fases.

2.1 Objetivos específicos del trabajo

- Desarrollar e implementar la técnica de devulcanización por microondas, diseñando y optimizando un sistema acoplado de un horno microondas convencional con un sistema de agitación.
- Evaluar el efecto de diferentes solventes, la variación del tiempo de estadía y la velocidad de agitación sobre las muestras de caucho reciclado.
- Caracterizar y verificar el grado de devulcanización de las partículas de caucho obtenidas.
- Integrar las partículas devulcanizadas con la matriz bifásica LDPE/PP en diferentes porcentajes.
- Comparar las propiedades de los materiales compuestos con partículas devulcanizadas y sin tratar.

3. Materiales y técnicas

3. Materiales y Técnicas

3.1 Materiales

El objetivo del trabajo es obtener un material completamente reciclado. Sin embargo, se ha demostrado en trabajos anteriores que los resultados encontrados en mezclas de poliolefinas vírgenes son extrapolables a mezclas de poliolefinas recicladas [21]. Por lo tanto, y con el fin de simplificar el trabajo de laboratorio, se usaron para el desarrollo de este trabajo poliolefinas vírgenes comerciales. En específico, se utilizaron polipropileno homopolímero (PP 1100SC) proveniente de la PETROQUÍMICA CUYO (Argentina) y polietileno de baja densidad en su variante lineal (LLDPE DOWLEX IP 20), suministrado por DOW (Argentina). Como compatibilizante para la matriz LLDPE-PP se utilizó un terpolímero (Código: 1PP0222-RSGMGC06SE). Sus fichas técnicas se adjuntan en el Anexo.

En la Tabla 3.1 se muestran las principales propiedades de ambos materiales. El índice de fluidez (MFI, por sus siglas en inglés *Melt Flow Index*) se define como la masa de polímero fundido (en gramos) que fluye a través de un capilar, de dimensiones específicas y fijas para todos los polímeros. Se obtiene mediante la aplicación de presión por medio de un pistón con un peso específico, que puede variar según el polímero a ensayar, durante un período de 10 minutos a una temperatura específica que también varía según el polímero [67].

Tabla 3.1. Propiedades de catálogo de los materiales utilizados.

Material	MFI [g/10 min]	Densidad [g/cm ³]
PP	25 (ISO 1133)	0,908
LLDPE	20 (ASTM D1238)	0,926
Terpolímero	5,5 (ASTM D1238)	0,902

Las partículas de *Ground Tire Rubber* (GTR) fueron proporcionadas por Phenix Technologies (Francia). El tipo de caucho utilizado se compone mayoritariamente de caucho de estireno butadieno (SBR) y se originó a partir de las paredes laterales de

neumáticos de desecho. Las partículas de GTR fueron provistas en el rango de 300 y 500 μm .

3.2 Técnicas, procesamiento y ensayos

El desarrollo de la práctica experimental se dividió en dos etapas. En la primera etapa se trabajó con la devulcanización de las partículas GTR y su posterior caracterización. En la segunda etapa se obtuvieron las placas del material compuesto ternario LLDPE/PP/GTR y se les realizaron los ensayos de caracterización correspondientes.

3.2.1 Devulcanización por microondas

Con el fin de tratar las partículas de GTR, se realizaron ensayos de devulcanización utilizando un microondas doméstico BGH QUICK CHEF B120DB9 de 900 Watts adaptado. Con el propósito de hacer un calentamiento más homogéneo se diseñó un sistema de agitación que se anexó al microondas [58, 62, 68, 69]. Dicho agitador se controla mediante un motor de velocidad regulable.

Como agitador se utilizó inicialmente una varilla de vidrio conformada por 4 aspas en su parte inferior. En la Tabla 3.2 se presentan las dimensiones de la varilla agitadora de vidrio. Sin embargo, para mejorar el sistema de agitación y prevenir roturas prematuras debido a la alta fragilidad del vidrio, se reemplazó por una varilla de Politetrafluoroetileno (PTFE), teflón comercial, debido a su elevada resistencia a altas temperaturas. La varilla se diseñó mediante la herramienta *SolidWorks* y fue conformada en un taller de tornería. Para optimizar la agitación, el nuevo diseño contiene en su parte inferior una serie de aspas con una cierta inclinación, tomando como referencia diseños ya utilizados [70].

Tabla 3.2. Dimensiones de la varilla de vidrio.

Varilla	Largo: 55 cm	
	Diámetro: 0,8 cm	
Aspa	Largo: 2,00 cm	Espesor: 0,25 cm
	Ancho: 1,00 cm	Ángulo 45°

En la Figura 3.1 se presentan los diferentes modelos diseñados para la confección de la varilla agitadora. Dadas las posibilidades de conformado y las dimensiones presentadas, el diseño óptimo para elaborar fue el Modelo B. En la Figura 3.2 se muestra la varilla de teflón obtenida.

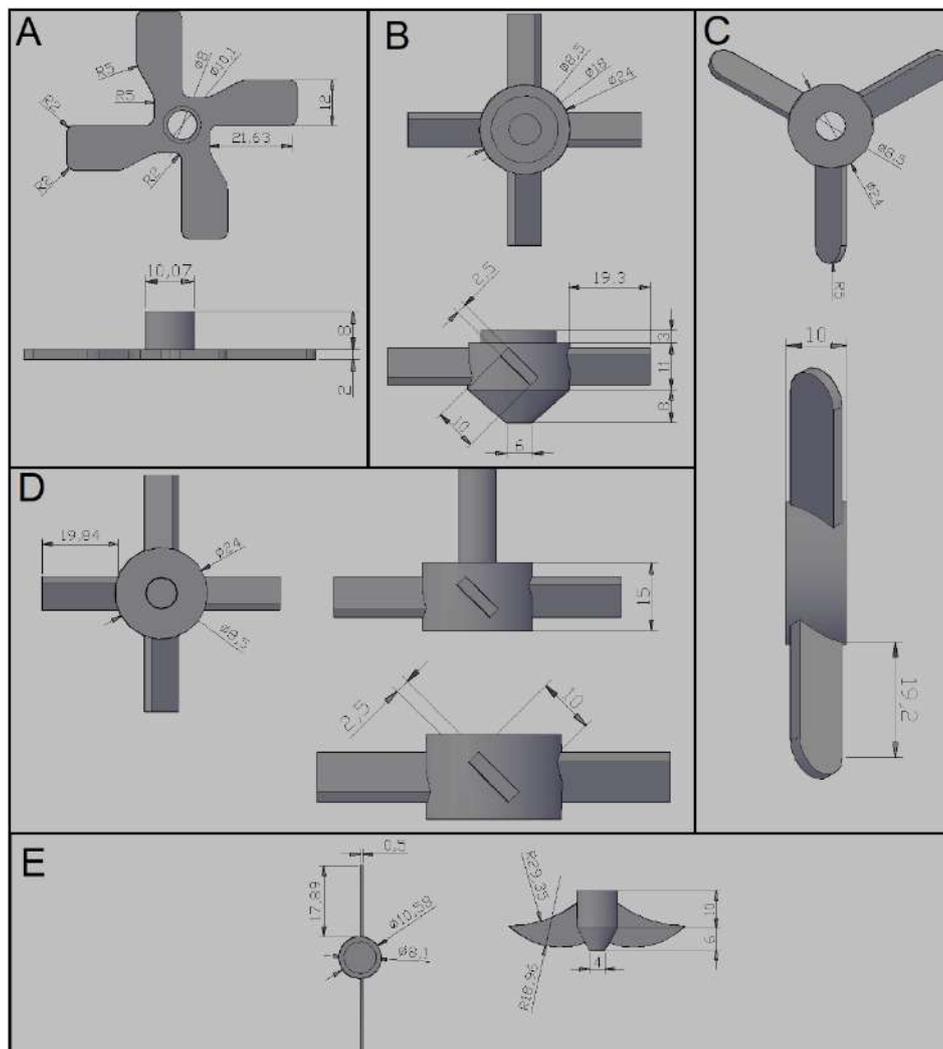


Figura 3.1. Diseños de aspas realizados en SolidWorks (las dimensiones se reportan en mm).



Figura 3.2. Varilla agitadora de teflón.

En la Figura 3.3 se presenta el microondas adaptado que fue utilizado para la devulcanización, con el sistema de agitación incorporado.



Figura 3.3. Microondas doméstico adaptado para realizar ensayos de devulcanización.

Para estudiar el proceso de devulcanización se usaron tres medios distintos. Se tuvo en cuenta que el medio seleccionado puede modificar la distribución de temperatura sobre las partículas durante el proceso. Cuanto más homogénea es la distribución, más partículas de caucho son irradiadas en forma simultánea, permitiendo que todas se vean afectadas por igual durante el proceso. De esta manera se evita la formación de “puntos calientes” que concentran altas temperaturas y pueden generar la degradación del material. Además, los medios fluidos facilitan la agitación de la muestra. Varios autores

han utilizado distintos solventes al momento de realizar ensayos de devulcanización de caucho mediante microondas, como líquidos iónicos, sales inorgánicas y xileno, entre otros [69, 71, 72]. En este proyecto final se buscó implementar solventes que fueran económicos y que no resulten perjudiciales con el medioambiente al momento de ser desechados. Se propuso el uso de agua y aceite de ricino. Para el caso del aceite, su elección se vió influenciada porque se obtiene de componentes naturales sencillos de procesar. Además, se ha estudiado el comportamiento del aceite al utilizarse en conjunto con gomas para procesos de microondas, arrojando resultados positivos en cuanto a la eficiencia de devulcanización y la modificación de la funcionalidad de las partículas de caucho [73-76]. Se realizaron también pruebas de devulcanización de GTR sin solventes, usando al aire como medio.

En cuanto a las condiciones de ensayo, se realizaron pruebas preliminares para determinar la velocidad de agitación y el tiempo de permanencia en el microondas. Se eligieron valores de velocidad de rotación del agitador y potencia del microondas iguales a 130 RPM y 900 Watts respectivamente, tomando como referencia valores de bibliografía [61, 62, 69, 77]. La velocidad de rotación se seleccionó con el fin de evitar que las partículas salten y se escapen del recipiente, o bien, que se aglomeren y no se muevan en los extremos. Los tiempos de estadía en el microondas se determinaron consultando datos de bibliografía [78-80] y considerando el comportamiento de los solventes y las partículas ante largas exposiciones de radiación por microondas. Se eligieron tiempos de 30, 60 y 180 segundos.

En la Tabla 3.4 se detallan las condiciones para cada ensayo de devulcanización y su nomenclatura respectiva.

Tabla 3.4. Condiciones de ensayo de devulcanización.

	30 segundos	60 segundos	180 segundos
Aceite de Ricino	ACE30S	ACE60S	ACE180S
Agua	AGU30S	AGU60S	AGU180S
Aire	AIR30S	AIR60S	AIR180S

La preparación de las muestras de caucho se realizó en vasos de precipitado de 200 mL. Previo a su utilización, se les pasó un imán a las partículas de GTR, para remover posibles impurezas metálicas remanentes de los neumáticos, que dañaran el microondas durante el proceso. Para determinar la proporción de partículas de GTR y de solvente a utilizar, se realizaron pruebas preliminares usando únicamente el sistema de agitación. En la Figura 3.4 se muestran, a modo de ejemplo, tres ensayos preliminares donde se evaluaron las proporciones de GTR y solvente: en una primera instancia se colocaron 15 g de partículas GTR junto con 6 g solvente (A); en una segunda oportunidad, 15 g de GTR con 15 g de solvente (B); y en una tercera instancia, 15 g de GTR con 30 g de solvente (C). Finalmente se decidió colocar en cada muestra a ensayar 15 g de partículas GTR y 30 g de solventes (en el caso del agua y el aceite).

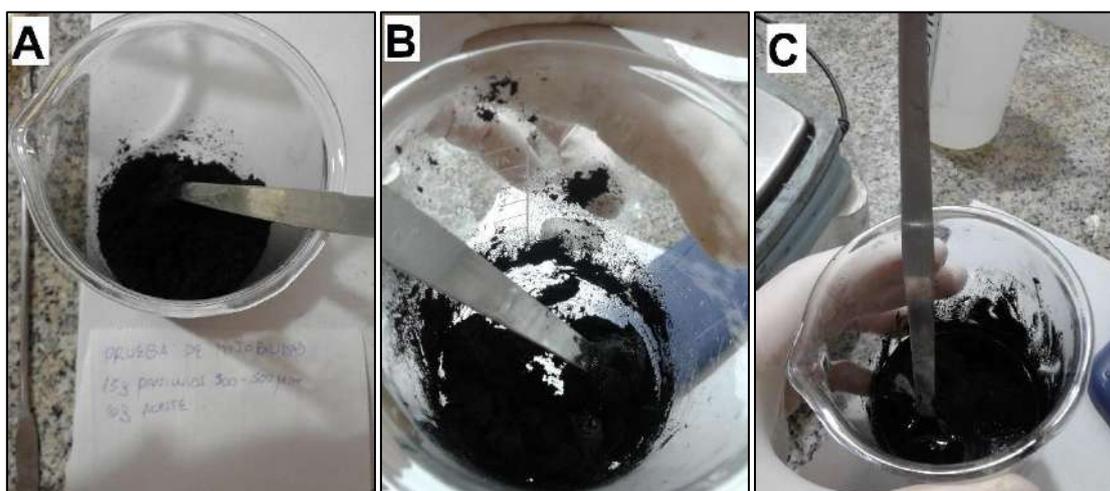


Figura 3.4. Ensayos preliminares para evaluar la proporción de GTR y solvente a utilizar: (A: 15 g GTR / 6 g solvente; B: 15 g GTR / 15 g solvente; C: 15 g GTR / 30 g solvente).

Antes de empezar y al finalizar cada ensayo se midió la temperatura de las muestras utilizando una cámara termográfica Fluke Ti32 como se presenta en la Figura 3.5. Con esta tecnología se obtuvieron imágenes que fueron analizadas con el software Fluke SmartView. De esta forma se pudo observar la variación térmica de cada muestra en las imágenes obtenidas.



Figura 3.5. Cámara termográfica.

3.2.2 Determinación de la potencia efectiva del microondas

Para determinar la potencia efectiva absorbida por una muestra en el microondas, se introdujeron 500 g de agua en un vaso de precipitado y se calentaron utilizando el microondas a distintos tiempos y a la máxima potencia teórica. La potencia absorbida por el agua se determinó mediante la Ecuación 3.1:

$$P_{abs} = \frac{m \cdot c_p \cdot \Delta t}{t} \quad (3.1)$$

Donde P es la potencia absorbida en watts, t es el tiempo de exposición en segundos, m es la masa de agua destilada (en kg), C_p la capacidad calorífica específica del agua (4.185 J/kg.K), y Δt es la diferencia de temperatura (en °C). Para obtener la potencia absorbida se graficó el aumento en la temperatura del agua en función del tiempo de exposición. Luego se realizó una regresión lineal y el valor calculado de la pendiente es igual a la potencia absorbida.

3.2.3 Lavado con equipo Soxhlet

Luego de realizar el proceso de devulcanización en el microondas, las partículas fueron lavadas para remover los solventes y residuos remanentes. El lavado se llevó a cabo en un extractor Soxhlet, como se muestra en la Figura 3.6, bajo la norma ASTM D 297 – 93 (2002) [81]. Esta técnica consiste en el lavado sucesivo de una muestra sólida utilizando como solvente acetona en un lapso de 16 horas. Para ello, las partículas de caucho se introdujeron en un cartucho poroso y se lavaron con acetona a 80 °C. Todo el sistema fue refrigerado con agua. El rol fundamental de la acetona es extraer los componentes solubles de la muestra [82]. En la Figura 3.7 se muestran, a modo de

ejemplo, balones con acetona posterior al lavado en Soxhlet. El extracto de acetona, o bien, rendimiento de lavado se calculó mediante la Ecuación 3.2:

$$\text{Rendimiento Soxhlet (\%)} = \frac{A}{B} * 100 \quad (3.2)$$

Dónde *A* corresponde a gramos de extracto y *B* a gramos de la muestra de partículas utilizada.



Figura 3.6. Equipo Soxhlet.



Figura 3.7. Líquido residual luego del lavado.

3.2.4 Ensayo de hinchamiento

Con el fin de determinar el porcentaje de devulcanización de cada muestra luego del proceso de microondas se realizaron ensayos de hinchamiento según los lineamientos de

la norma ASTM D 6814 – 02 [83]. En esta norma se describe el procedimiento para determinar el porcentaje de devulcanización a partir de la medición de la densidad de entrecruzamiento de las partículas devulcanizadas y las partículas sin devulcanizar. El ensayo también permite calcular la fracción soluble y el grado de hinchamiento de cada muestra, entre otros.

Para realizar el ensayo se diseñaron sobres de papel secante para contener las partículas. Se colocó 1 g de partículas de caucho en cada sobre y el mismo se introdujo en un frasco con tolueno durante 72 horas (el solvente se renovó cada 24 horas). Cada sobre fue retirado del frasco y se lo dejó secar por 1 minuto bajo campana para luego medir su peso mojado en tolueno. Una vez registrado el peso de cada muestra mojado, todas fueron llevadas a una estufa a 70 °C durante 24 hs., luego de lo cual se volvieron a pesar para obtener el peso en seco.

Se utilizó la Ecuación 3.3 de Flory-Rehner para el cálculo de densidad de entrecruzamiento [59].

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2]}{[V_1 (V_r^{1/3} - V_r/2)]} \quad (3.3)$$

Donde V_r es la fracción de volumen de polímero hinchado en equilibrio con solvente puro, χ es el parámetro de interacción del caucho con el solvente (se adoptó $\chi = 0,391$ para interacciones tolueno-NR [83]), V_1 es el volumen molar del tolueno (se adoptó $V_1 = 10,6$ mL/mol) y v_e es el número efectivo de cadenas por unidad volumen. V_r se calculó mediante la Ecuación 3.4.

$$V_r = \frac{m_d/\rho_d}{\frac{m_d}{\rho_d} + \frac{m_s}{\rho_s}} \quad (3.4)$$

Donde m_d es el peso en seco de las partículas, m_s es el peso del solvente (tolueno) absorbido de las partículas, ρ_d la densidad en seco de las partículas y ρ_s la densidad del solvente a temperatura ambiente. Luego, el porcentaje de devulcanización se calculó con la Ecuación 3.5.

$$\% \text{ Devulcanización} = \left[1 - \left(\frac{v_f}{v_i} \right) \right] \times 100 \quad (3.5)$$

Donde v_i y v_f son las densidades de entrecruzamientos de la goma antes y después del proceso de devulcanización, respectivamente. Ambas densidades se calcularon mediante la Ecuación 3.3.

Para la medición de la densidad de las partículas de caucho se siguió el procedimiento de la norma ASTM D792 [84]. Para ello, una porción de las partículas se pesó en el aire y luego en el líquido auxiliar (metanol). La densidad se calculó a partir de la Ecuación 3.6.

$$\delta = \frac{A}{A - B} (\delta_0 - \delta_L) + \delta_L \quad (3.6)$$

Dónde δ es la densidad de las partículas, A es el peso de las partículas en el aire, B el peso de las partículas en el metanol, δ_0 la densidad del metanol y δ_L la densidad del aire ($0,0012 \text{ g/cm}^3$). En la Figura 3.8 se presenta a modo esquemático el kit de densidad utilizado.



Figura 3.8. Kit de densidad.

3.2.5 Teoría de Horikx

El diagrama de Horikx permite estimar la calidad de la devulcanización realizada. En el mismo se representa el porcentaje de la fracción soluble en función del porcentaje de devulcanización del material. Dicho diagrama presenta dos curvas teóricas, la superior corresponde a la ruptura de las cadenas carbono - carbono, es decir, la degradación del polímero y la inferior es la que corresponde a la devulcanización ideal en donde sólo se rompen enlaces azufre – azufre [85]. En la Figura 3.9 se muestran las curvas teóricas del diagrama de Horikx. Las mismas fueron confeccionadas a partir de los datos obtenidos

en el ensayo de hinchamiento del caucho sin tratar, utilizando un software desarrollado por investigadores de la Universidad François-Rabelais de Francia.

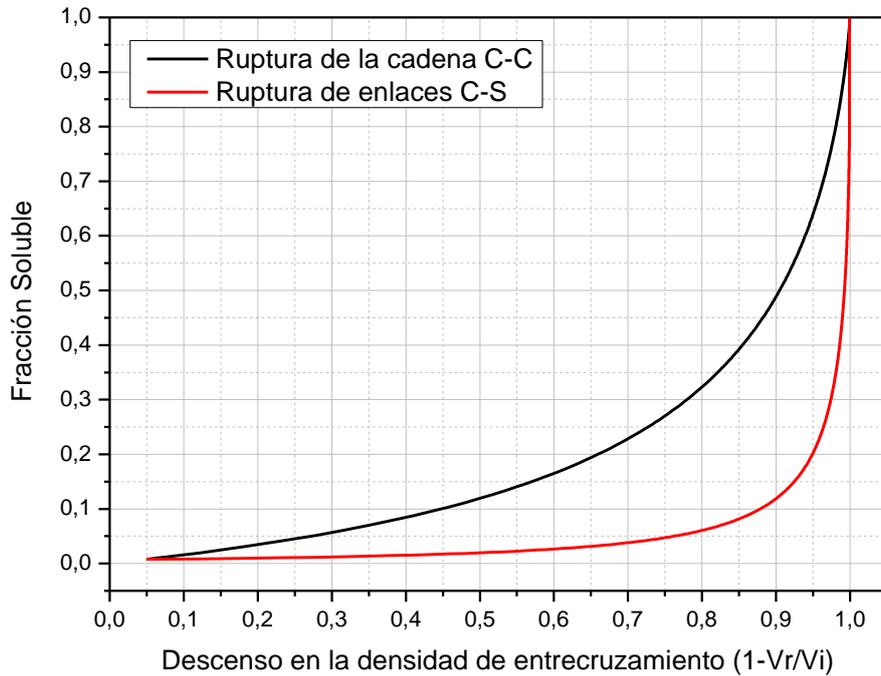


Figura 3.9. Diagrama de Horikx.

El análisis consiste en graficar los resultados obtenidos en el ensayo de hinchamiento del caucho devulcanizado dentro del diagrama. Aquellos puntos que quedan sobre la curva superior indican que la devulcanización realizada es de mala calidad, con degradación del polímero. Los que quedan sobre la curva inferior indican que la devulcanización realizada fue exitosa y de buena calidad. Por último, los puntos ubicados entre ambas curvas representan una mezcla entre devulcanización y degradación [85].

La curva que corresponde a la degradación del material se construye a partir de la Ecuación 3.7:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{(1 - \sqrt{s_f})^2}{(1 - \sqrt{s_i})^2} \quad (3.7)$$

Donde v_f y v_i son el número de cadenas efectivas antes y después de la devulcanización. El término $1 - \frac{v_f}{v_i}$ representa el porcentaje de devulcanización. Por último, s_f y s_i corresponden a la fracción soluble antes y después del tratamiento.

La curva correspondiente a una devulcanización ideal se confecciona a partir de la Ecuación 3.8:

$$1 - \frac{v_f}{v_i} = 1 - \frac{\gamma_f(1 - \sqrt{s_f})^2}{\gamma_i(1 - \sqrt{s_i})^2} \quad (3.8)$$

Donde γ_i y γ_f corresponden a los índices de entrecruzamiento antes y después de la devulcanización.

3.2.6 Obtención de las mezclas ternarias

El conformado de las placas de material compuesto de matriz LLDPE/PP junto con las partículas de caucho devulcanizadas se realizó en dos etapas. En primer lugar, se mezclaron los componentes de forma homogénea y se obtuvieron pequeñas cantidades de compuesto, que luego se integraron a temperatura y bajo presión para procesar placas de espesor fino.

Por cada condición de ensayo de devulcanización se obtuvo una mezcla ternaria utilizando una mezcladora de doble tornillo del tipo *Haake* (Planta Piloto, INTEMA), como se ve en la Figura 3.10. La capacidad de almacenamiento en la cámara interna de la mezcladora es de 20 g de material. De superarse esta cantidad existe la posibilidad de fuga y pérdida, por lo cual, se utilizó este valor como referencia para los cálculos de la proporción.



Figura 3.10. Mezcladora de doble tornillo tipo *Haake*.

Respecto a la utilización de la mezcladora, la misma cuenta con una computadora fija acoplada que fija los valores de operación de interés desde un software específico (Mdora), y con un panel de control que posee tanto las fichas eléctricas como los botones de accionamiento. En la Figura 3.11 se presenta un esquema a modo ilustrativo del panel de control. Para el funcionamiento del equipo se deben prender las tres fichas eléctricas de la mezcladora (Teclas Switch), y desde el software colocar el valor de temperatura y velocidad de rotación de los tornillos a los que se desea trabajar. Se debe dejar reposar la mezcladora hasta alcanzar el valor fijado y una vez dispuesto a iniciar, se debe oprimir el botón negro de accionamiento.

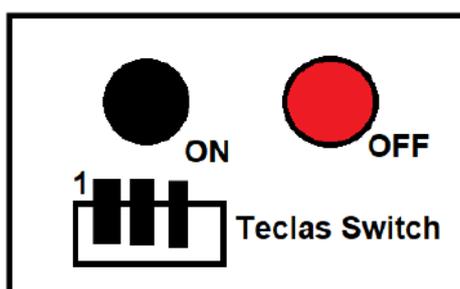


Figura 3.11. Esquema representativo del control de mando de la mezcladora.

En la Tabla 3.5 se resumen las condiciones de mezclado implementadas para cada procesamiento.

Tabla 3.5. Condiciones de mezclado implementado.

Condición	Valor
Temperatura	205 °C
Velocidad de los tornillos	105 RPM ⁽¹⁾
Tiempo de colocación de LLDPE/PP y terpolímero	1 min
Tiempo de mezclado primario	3 min
Tiempo de colocación de partículas de caucho	1 min
Tiempo de mezclado secundario	3 min

⁽¹⁾ La velocidad fijada en el software para la mezcladora fue de 60 RPM, sin embargo, se verificó que la velocidad real de los tornillos fue de 105 RPM, aprox.

El procedimiento llevado a cabo consistió en programar la temperatura y velocidad de rotación de la mezcla, seguido de la abertura superior de la cámara y la carga del

material utilizado. Se mezcló el material durante el tiempo previsto, y posterior a el cese de la mezcladora se removió el material ternario del interior de la cámara con una espátula. Se obtuvieron de esta forma cantidades pequeñas de material compuesto ya solidificados, como se ve en la Figura 3.12, y se pesaron para corroborar la eficiencia y la posible pérdida de material.



Figura 3.12. Material compuesto de LLDPE/PP/Terpólímero/GTR obtenido en la mezcladora.

En la Tabla 3.6 se expresan los valores teóricos estimados para realizar las mezclas de material compuesto. Las proporciones utilizadas para obtener una mezcla óptima fueron determinadas utilizando bibliografía de referencia [21]. De esta manera, el material se compuso en un 90% de matriz polimérica (75% LLDPE / 25% PP), y 10% de refuerzo (partículas de caucho). El compatibilizante LLDPE/PP se añadió en una relación de 8% respecto de la fase minoritaria (0,08 del peso de PP).

Tabla 3.6. Proporciones teóricas estimadas para las mezclas LLDPE/PP + GTR.

Material	Cantidad determinada (g)
PP	4,50
LLDPE	13,50
Partículas de caucho	2,00
Terpolímero	0,36

3.2.7 Obtención de las placas moldeadas por compresión

Para obtener placas de material ternario se utilizó una prensa hidráulica EMS, AMS 160/335DE (Laboratorio de Materiales, INTEMA). La misma cuenta con dos planchas

metálicas de soporte, dos películas de apoyo, y un marco metálico rectangular por donde se conforma la placa de material. Es importante corroborar que las planchas metálicas no presentan rugosidades superficiales para obtener una la placa procesada sin defectos superficiales. La prensa presenta un tablero que indica la temperatura alcanzada, la presión de trabajo, y los interruptores de control. En la Tabla 3.7 se resumen las condiciones de prensado implementadas para cada procesamiento.

Tabla 3.7. Condiciones de prensado implementado.

Condición	Valor
Temperatura	200 °C
Cantidad de muestra utilizada (grumos)	40 g ⁽¹⁾
Presión	50 kg/cm ²
Tiempo de procesamiento a temperatura máxima	2 min

⁽¹⁾ Dado que la cantidad de material utilizada en la prensa es el doble de la obtenida por el proceso de mezclado, por cada placa procesada se realizaron dos mezclados.

El procedimiento realizado en esta instancia consistió en el encendido y preparación de la prensa en las condiciones establecidas, seguido de la carga de las porciones de material compuesto obtenidas por la mezcladora. Una vez colocado todo el material ternario se compactó a la muestra en lapsos de un minuto para poder brindarle un grado superior de maleabilidad hasta alcanzar la presión de procesamiento. Una vez alcanzada dicha presión, se dejó reposar la muestra por 2 minutos, y se dejó enfriar la prensa hasta alcanzar una temperatura de 50 °C. Finalmente, se retiró la placa de material compuesto obtenida, y se removieron los restos de rebaba.

Dado que las placas presentaron inhomogeneidades o burbujas atrapadas, el procesamiento se repitió utilizando como material de partida la placa obtenida. De este modo se redujo el número de imperfecciones y se mejoró la calidad de las placas en una observación a ojo desnudo. Respecto a las dimensiones, se usó un marco metálico para obtener placas de 21,3 cm de largo por 16,5 cm de ancho, y 1 mm de espesor. En la Figura 3.13 se muestra una placa de material compuesto obtenida en el primer prensado y posterior a su segundo prensado.

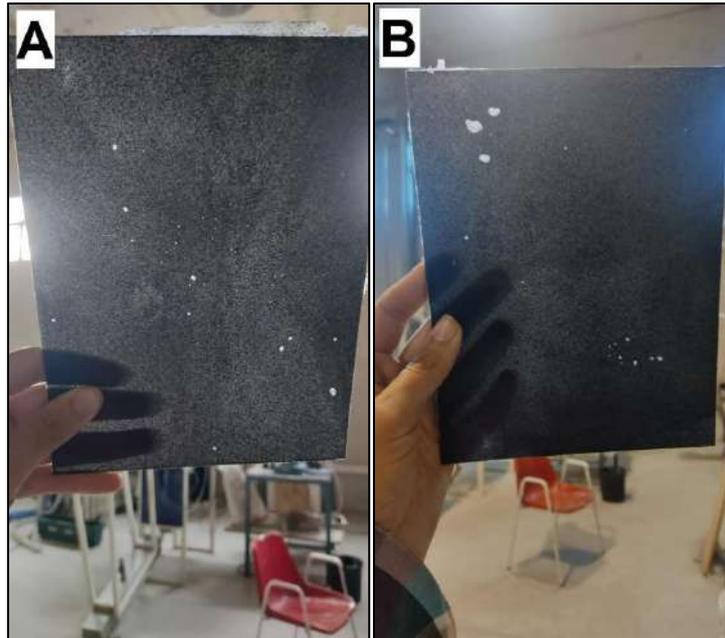


Figura 3.13. Placas obtenidas posterior al primero prensado (A) y al segundo prensado (B).

Por otro lado, se confeccionaron 2 placas más con fines comparativos. Una de ellas se confeccionó con partículas GTR sin devulcanizar, respetando las mismas proporciones mencionadas anteriormente. La segunda consistió únicamente de la matriz polimérica LLDPE/PP junto con el compatibilizante, bajo la misma relación establecida.

3.2.8 Caracterización térmica

Con el fin de determinar características morfológicas y térmicas de los materiales ternarios obtenidos, se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido. El calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*) es un equipo de análisis térmico que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una muestra, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas [86].

En la técnica experimental de DSC se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar, y la otra de referencia que generalmente está vacía. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control verifica si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. En caso afirmativo, los calefactores individuales se corrigen de tal forma que la temperatura se

mantenga igual en ambas capsulas. Es decir, cuando ocurre un proceso exotérmico o endotérmico se compensa la energía necesaria [86].

El equipo utilizado en el presente trabajo fue un DSC Q2000, TA Instruments (Laboratorio CET, INTEMA). Dicho equipo trabaja en una atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 40,0 mL.min. Las muestras se colocaron en cápsulas de aluminio, y se utilizaron masas entre 6,7 y 9,7 mg. El programa de temperatura aplicado para el análisis de DSC de los materiales consistió en dos rampas de calentamiento a una velocidad 10 °C/min hasta 200 °C.

En este trabajo el ensayo se utilizó para el estudio y determinación de propiedades térmicas de las muestras procesadas tales como las temperaturas de fusión (T_m), entalpías de fusión (ΔH_m), y el grado de cristalinidad (X_c). Este último parámetro se determinó empleando la Ecuación 3.9, que considera las áreas de los picos de fusión de cada polímero [87]:

$$X_{c_i} = \frac{\Delta H_{m,i}}{\Delta H_{m,i}^0 \Phi_i} \times 100\% \quad (3.9)$$

Donde el subíndice i indica cada polímero en la mezcla, Φ es la fracción másica del polímero en la mezcla, ΔH_m es la entalpía aparente de fusión de cada fase en la mezcla y ΔH_m^0 es el calor de fusión de equilibrio asociado a un cristal perfecto (100% cristalino). Estos valores se tomaron de bibliografía: 209 J/g para el polipropileno isotáctico y 293 J/g para el polietileno 100% cristalino [88].

A partir del primer calentamiento se obtuvieron los valores de T_m y X_c de cada material permitiendo así la determinación de los parámetros teniendo en cuenta los diferentes cambios sufridos por el material durante su procesamiento. A partir del segundo calentamiento, luego de eliminar por completo la historia térmica del material, se obtuvieron los valores de T_m de las fases poliméricas con el fin de compararlas entre sí [21].

3.2.9 Caracterización mecánica convencional

Con el fin de caracterizar el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos se realizaron ensayos de tracción en condiciones cuasi-estáticas. En este tipo de ensayos probetas del material de estudio son sometidas a la acción de dos fuerzas colineales, de igual intensidad y de sentido opuesto, generando así un estado uniaxial de tensiones. De

este modo se puede apreciar como la distancia entre dos puntos cualesquiera va creciendo progresivamente con el aumento de la fuerza hasta llegar a la ruptura del material [89].

Los ensayos de tracción uniaxial se realizaron con una máquina de ensayos universal INSTRON modelo Emic 23-50 (Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Polímeros del INTEMA). Se ensayaron probetas normalizadas en forma de halterio correspondientes al tipo V de la norma ASTM D 638 [90]. En la Figura 3.14 se muestran las probetas, cuyas dimensiones fueron de 65 mm de largo y 10 mm de ancho, con un espesor promedio de 1 mm. Las probetas fueron cortadas de las placas, presionando un sacabocados sobre la placa con una prensa hidráulica de mesada.

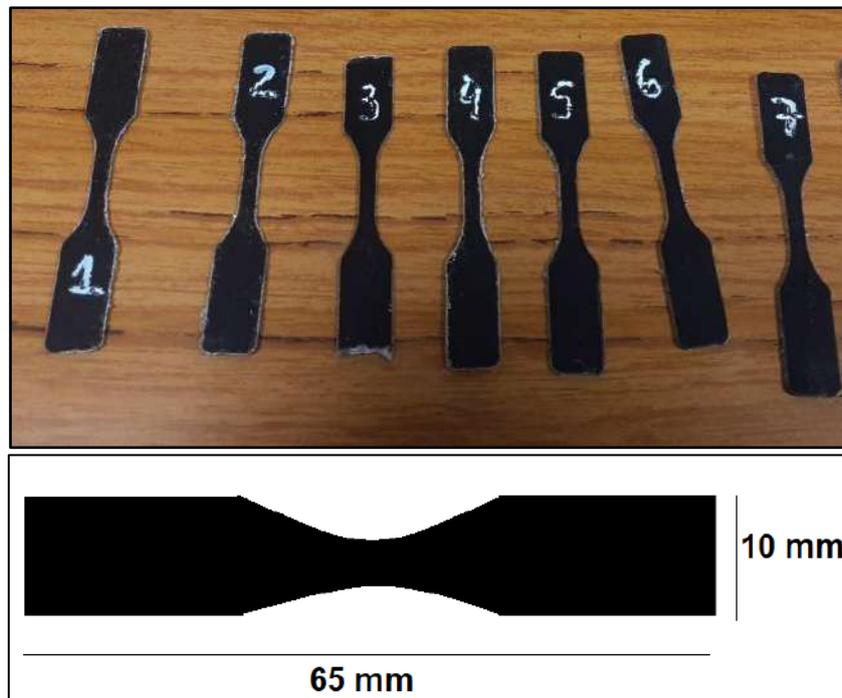


Figura 3.14. Probetas tipo V confeccionadas en base a la norma ASTM D 638.

El ensayo se realizó a una velocidad de separación de mordazas de 1 mm/min y a temperatura ambiente (20 °C). Por cada muestra se ensayaron un mínimo de 5 probetas. A partir de los datos obtenidos de fuerza-desplazamiento provistos por el equipo se confeccionaron las curvas tensión-deformación. Luego, con dichas curvas se determinaron las propiedades mecánicas de interés de cada muestra.

En la Figura 3.15 se presenta una curva típica de tensión nominal (σ_n) en función de la deformación ingenieril (e) para un polímero que presenta un comportamiento dúctil. En

este caso, la curva presenta un comportamiento inicial cuasi-lineal que respeta la ley de Hook de proporcionalidad entre la tensión y la deformación. De dicha parte de la curva se puede determinar el Módulo de Elasticidad Aparente (E) como la pendiente de la región lineal. Asimismo, cuando la curva disminuye su pendiente hasta alcanzar un máximo se dice que se alcanza de forma convencional el punto de fluencia. Posterior a este punto el polímero experimenta a mayores esfuerzos una elongación permanente que genera la formación de un cuello, y un ablandamiento progresivo que termina con la rotura de la probeta [91].

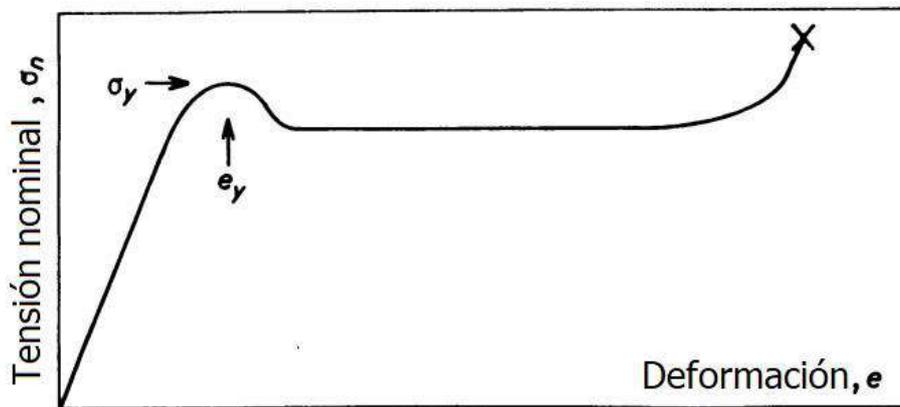


Figura 3.15. Representación esquemática del comportamiento dúctil de un polímero en una curva de tensión-deformación [91].

A diferencia de los metales, el punto de fluencia en los polímeros es difícil de definir. Se considera que el material alcanza la fluencia al momento de exhibir deformaciones permanentes. Sin embargo, no siempre este cambio acompaña la pérdida de proporcionalidad en la curva tensión-deformación [91]. Por esta razón, se pueden adoptar distintas convenciones para evaluar la fluencia y las tensiones que la definen. En este trabajo se utilizaron los parámetros establecidos por la norma ASTM D 638-14 para fluencia, como también el criterio offset de localización de la fluencia.

En la Figura 3.16 se muestran los tres comportamientos más comunes encontrados en las curvas tensión-deformación para polímeros, según la norma ASTM D 638-14 [90]. De acuerdo con el comportamiento exhibido en las muestras, la tensión de fluencia (σ_f) puede localizarse como se indica en la figura mencionada. Del mismo modo, pueden distinguirse la resistencia a la tracción (σ_u) y la elongación a la rotura (e_u) respectivamente.

En el caso de la tensión de fluencia por offset, se adopta por criterio un punto de la curva donde se considera que la probeta atraviesa deformaciones irreversibles. Para determinar este valor, la norma [90] plantea una normalización de las curvas de tensión-deformación. Como se muestra en la Figura 3.17, la región de linealidad de la curva se extrapola hasta el eje de las abscisas y el punto donde la recta corta el eje es considerado como el inicio de coordenadas, es decir, el punto cero de corrección de la deformación. Luego, se traza una recta paralela al tramo lineal desplazado desde el punto cero de corrección hasta un valor de offset pautado. Para polímeros dúctiles, y para este trabajo, se consideró un offset de 1% de deformación ingenieril [92]. De esta forma, la intersección de esta recta y la curva de tensión-deformación se considera la tensión de fluencia por offset ($\sigma_{f.offset}$).

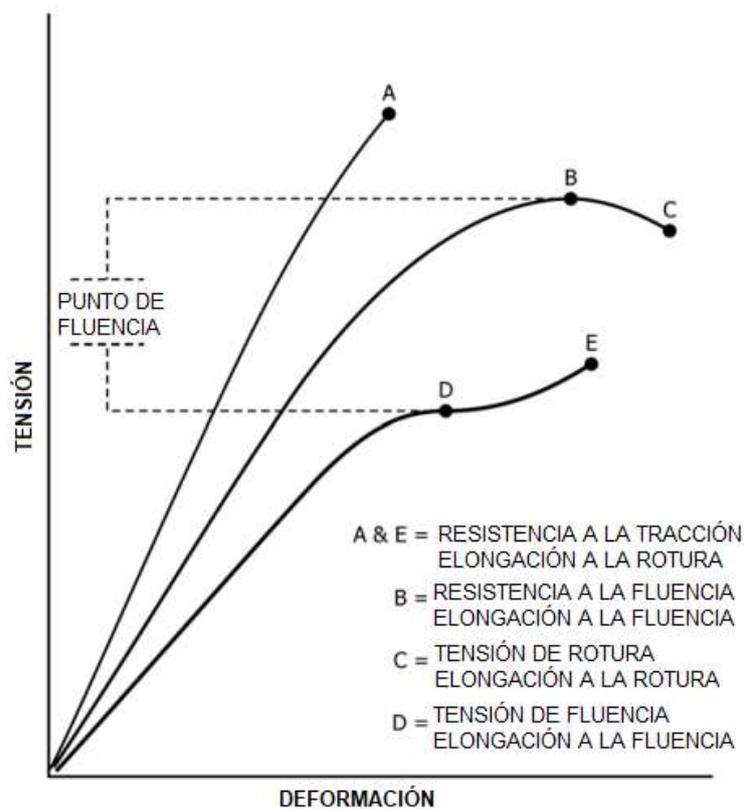


Figura 3.16. Designaciones de tensión y resistencia para los comportamientos comunes de curvas tensión-deformación de polímeros [90].

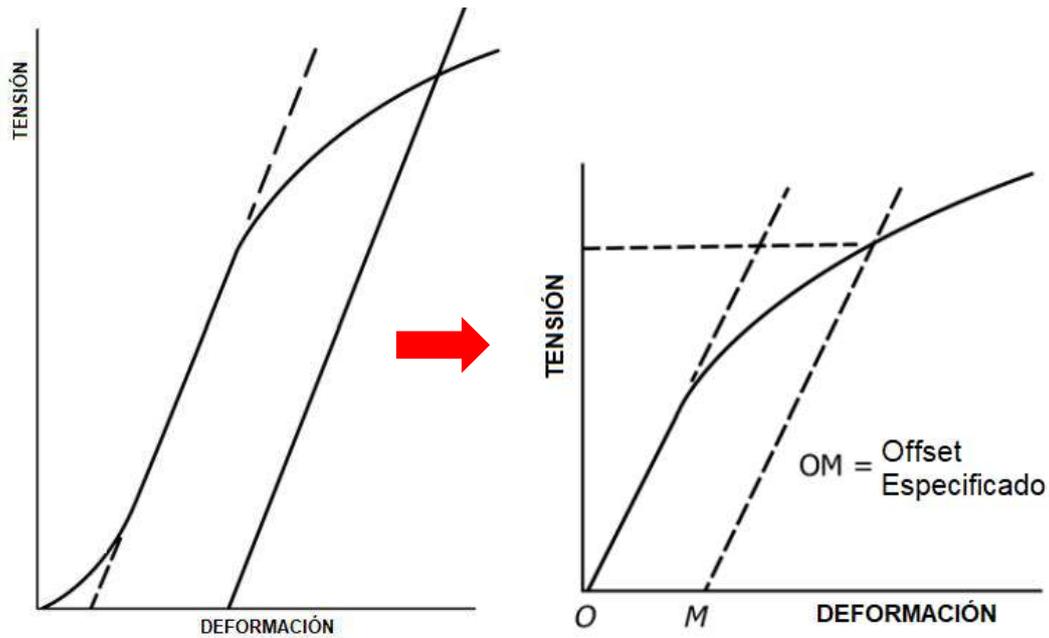


Figura 3.17. Criterio de determinación de tensión de fluencia por offset [90].

3.2.10 Caracterización a la fractura

Para la determinación de la tenacidad se adoptó como punto de partida la teoría de la Mecánica de la Fractura dado que, a diferencia de los ensayos convencionales, los parámetros críticos de fractura basados en esta teoría permiten separar la propiedad intrínseca del material de los efectos vinculados a la geometría del ensayo [21]. Esta teoría refiere fundamentalmente a la existencia de fisuras o defectos en el material, más precisamente microhuecos, partículas extrañas o líneas de soldadura. Dependiendo del tipo de comportamiento que exhiba el material ante la fractura, pueden adoptarse distintos modelos que permiten obtener sus parámetros de estudio característicos. Los mismos se detallan a continuación:

- El modelo de Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM, Linear Elastic Fracture Mechanics) que caracteriza la resistencia al crecimiento de fisura de materiales que tienen un comportamiento lineal elástico y que exhiben fractura frágil [93].
- Los modelos basados en los principios de la Mecánica de Fractura Elástico-Plástica (EPFM, Elastic Plastic Fracture Mechanics) para materiales que no conservan una relación lineal entre tensiones y deformaciones, y que son frágiles o que desarrollan un nivel de plasticidad limitada en la punta de la entalla [93].

-
- Los modelos basados en la teoría de la Mecánica de Fractura Post-fluencia (PYFM, Post Yield Fracture Mechanics) para materiales que presentan una gran ductilidad y presentan fluencia completa antes de que la grieta empiece a propagarse [93].

Por otro lado, el campo de tensiones generado alrededor del vértice de una fisura depende del modo particular de apertura de ésta. Como se muestra en la Figura 3.18 existen tres modos, indicados como:

- Modo I: si la apertura es perpendicular al plano de la fisura.
- Modo II: si la apertura es por corte paralelo al plano de la fisura.
- Modo III: si la apertura es debida a un esfuerzo fuera del plano.

Una fisura puede crecer bajo alguno de estos tres estados tensionales o bajo cualquier otro que sea una combinación de ellos. No obstante, es el Modo I de apertura el cual se implementa en el estudio y diseño ingenieril dado que representa el caso de sollicitación bajo el cual ocurren las fracturas de artefactos en servicio con mayor frecuencia.

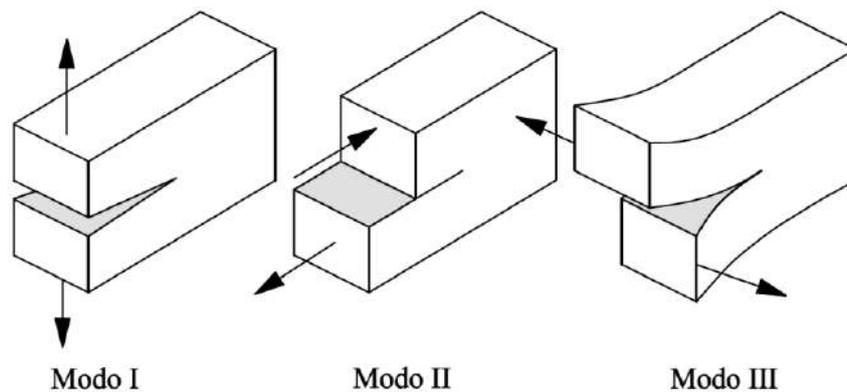


Figura 3.18. Esquema ilustrativo de los modos de apertura de fisuras ante sollicitaciones [94].

Para realizar los ensayos de fractura se utilizó una máquina de ensayos universal INSTRON modelo Emic 23-50 (Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Polímeros del INTEMA). La celda de carga implementada fue del tipo Z, semejante a la que se muestra en la Figura 3.19, con capacidad de carga de 1000 kg. La velocidad de desplazamiento de la travesa fue de 2 mm/min, la disposición y geometría de las probetas utilizadas fue del tipo DDENT (Fig. 3.19), y la separación entre mordazas fue de 25 mm. La modalidad de ensayo para la fractura responde al Modo I de apertura de

figura. Para los ensayos se utilizaron probetas rectangulares de dimensiones 50 mm (H), 25 mm (W), y 1,0 mm (B).

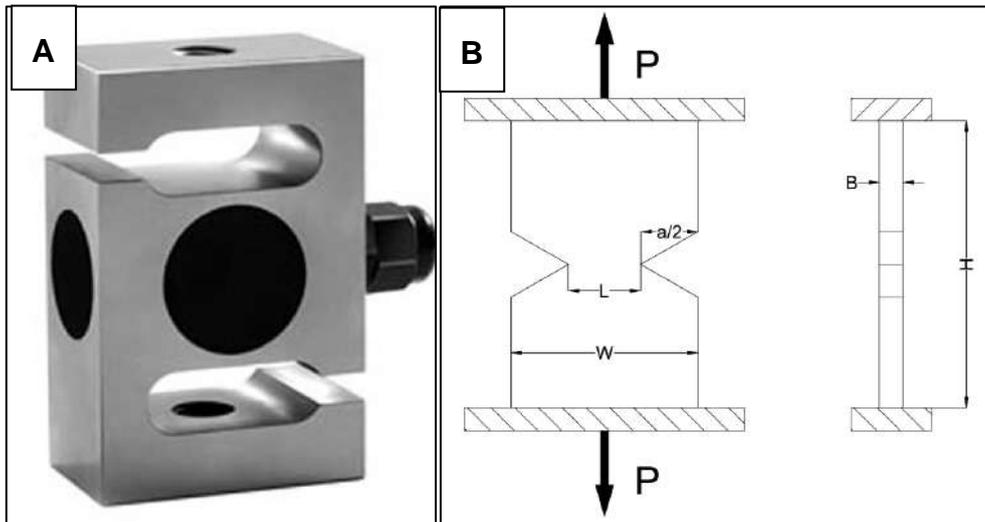


Figura 3.19. Modelo de celda de carga utilizado (A) y tipo de probeta DDENT utilizada en los ensayos de fractura (B).

De las placas obtenidas se cortaron 15 probetas, seleccionando las regiones homogéneas y sin burbujas, como se muestra en la Figura 3.20.

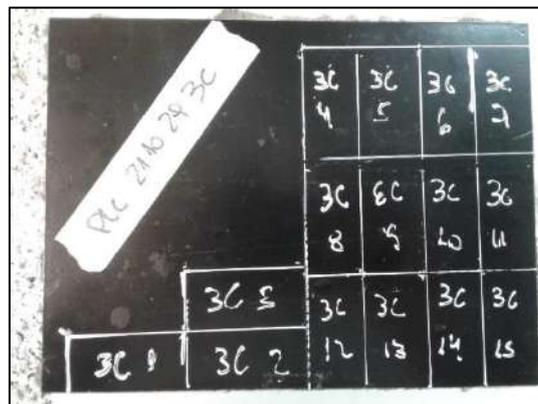


Figura 3.20. Selección y recorte de las probetas para el ensayo de fractura.

Para realizar las entallas se utilizó una entalladora como se ve en la Figura 3.21, y mediante el uso de un micrómetro se midió la longitud de la entalla realizada. El procedimiento se repitió en ambos costados de la probeta a modo de obtener 2 entallas colineales.

Para verificar las longitudes del ligamento remanente (L) y las entallas realizadas se utilizó un microscopio digital Bothwinner tipo USB de 500x de aumento. De esta forma

se fotografiaron las zonas de las entallas, como se muestra en la Figura 3.22, y medir su longitud con precisión.

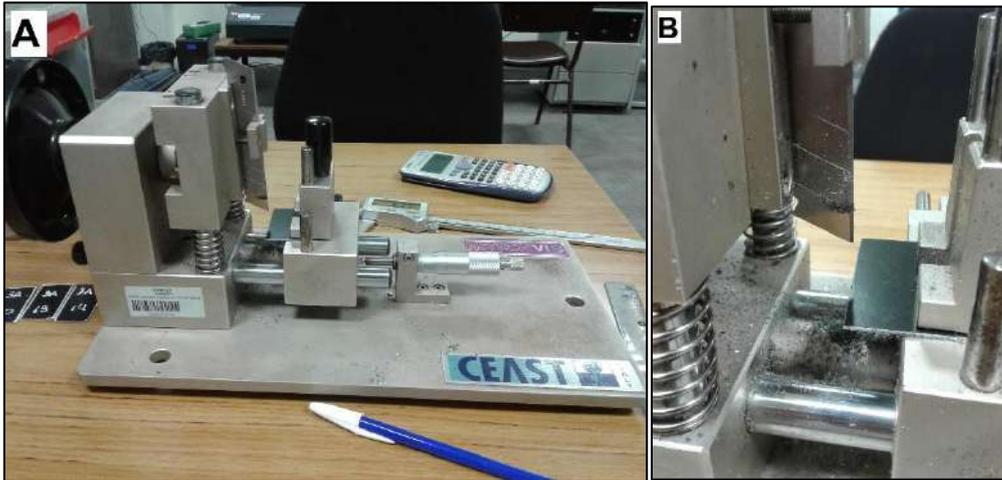


Figura 3.21. Máquina para realizar las entallas en las probetas (A) y filo para entallar (B).



Figura 3.22. Fotografía obtenida de unas de las probetas con su entalla.

Tomando de referencia ensayos exploratorios realizados a materiales similares, se conoce que el material ternario exhibe un comportamiento a la fractura de post-fluencia. Por esta razón, la resistencia a la fractura se evaluó mediante el método del Trabajo Esencial de Fractura (EWF, *Essential Work of Fracture*) [95-98]. Debido a esta elección, las entallas se diseñaron variando la relación a/W de 0,25 a 0,75. De acuerdo a la metodología del EWF, el trabajo total (W_f) requerido para fracturar una probeta con entalla aguda puede ser fragmentado en dos contribuciones:

- Trabajo esencial de fractura (W_e): relacionado con la energía necesaria para crear nuevas superficies. Responde a la energía disipada para fracturar el polímero en su zona de proceso, siendo proporcional a la sección del ligamento.

-
- Trabajo no esencial de fractura (W_p): asociada a la energía disipada por diversos mecanismos de deformación en la zona donde ocurre la deformación plástica. Está relacionado con el sector que rodea la zona de proceso y la energía involucrada allí es proporcional al volumen de la región deformada. Es importante aclarar que, durante la propagación de la fisura, gran parte del trabajo de fractura disipado en la zona plástica no se asocia directamente con el proceso de fractura, es decir, con la creación de nuevas superficies. Sólo aquel trabajo que se emplea en el proceso de fractura es una constante del material.

La expresión que engloba ambas contribuciones se presenta en la Ecuación 3.10:

$$W_f = W_e + W_p = w_e \cdot L \cdot B + \beta \cdot w_p \cdot L^2 \cdot B \quad (3.10)$$

Donde w_e es el trabajo esencial específico de fractura (por unidad de área del ligamento), w_p es el trabajo específico no-esencial de fractura (por unidad de volumen), B es el espesor de la muestra, L es la longitud del ligamento remanente y β es el factor de forma de la zona plástica. Al dividir la expresión por el área del ligamento ($L \cdot B$) se obtiene la expresión de la Ecuación 3.11 que permite conocer el trabajo específico de fractura w_f .

$$\frac{W_f}{L \cdot B} = w_f = w_e + \beta \cdot w_p \cdot L \quad (3.11)$$

A partir de la Ecuación 3.10 se puede inferir que al realizar una serie de ensayos sobre probetas con distintas longitudes de entalla y graficar el trabajo específico w_f en función de la longitud del ligamento L , se pueden determinar los valores de w_e y βw_p [95-98]. No obstante, existen una serie de criterios a considerar para poder hacer uso de esta metodología:

- Longitudes límite de ligamento: se busca garantizar que el campo de deformaciones no se vea afectado por los bordes de la probeta, y que se mantengan controlados los tipos de estados tensionales que se deseen evaluar.
- Uniformidad de tensiones: se busca evitar la aparición de estados de tensión en modo mixto. En este caso, siguiendo los lineamientos propuestos en bibliografía [98] se compararon los valores máximos alcanzados de tensiones (σ_{max}) en diferentes probetas mediante la Ecuación 3.12, donde P_{max} es el esfuerzo máximo alcanzado en cada ensayo. Se calculó el valor promedio de todas las

tensiones máximas registrados mediante la Ecuación 3.13, siendo n la cantidad de probetas ensayadas, y luego se verificó que los valores se encuentren en el rango de $0,9 \sigma_m < \sigma_{max} < 1,1 \sigma_m$ para que prevalezca la condición de tensión plana. De esta forma, los datos calculados fuera de estos límites no fueron considerados.

$$\sigma_{max} = \frac{P_{max}}{L \cdot B} \quad (3.12)$$

$$\sigma_m = \sum_i \frac{\sigma_{max,i}}{n} \quad (3.13)$$

- Similitud geométrica entre las curvas de carga-desplazamiento: se considera que la propagación de la grieta en las probetas debe transcurrir de la misma manera para todas las longitudes de ligamento. Esta condición se puede comprobar de forma experimental si las curvas son similares entre sí y pueden superponerse, de ser posible, aplicando un factor de escala.

Bajo estas consideraciones y utilizando el formalismo explicado se pueden obtener dos parámetros que reflejan el comportamiento del material a la fractura, permitiendo así realizar comparativas entre los distintos materiales estudiados.

4. Resultados y discusiones

4. Resultados y discusiones

4.1 Devulcanización de GTR

Antes de llevar a cabo los ensayos de devulcanización se realizó la medición del aumento de la temperatura en función del tiempo de residencia en el microondas para el agua y el aceite, con el fin de evaluar el comportamiento de los solventes ante la irradiación por microondas. En la Figura 4.1 se muestran los puntos registrados de las mediciones realizadas.

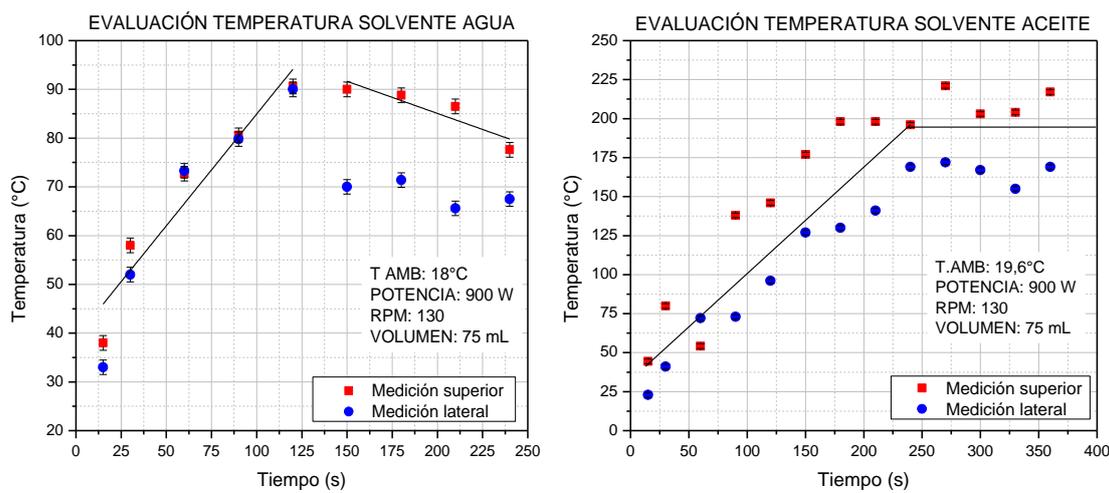


Figura 4.1. Evaluación del cambio de temperatura de los solventes bajo las condiciones de devulcanización en microondas.

Como se puede observar en la Figura 4.1, la temperatura máxima alcanzada en ambas mediciones no superó la temperatura de ebullición, no obstante, se pudo constatar la presencia de vapor al realizar las mediciones finales. En el agua, luego de 60 segundos se alcanza un valor de 80 °C aproximadamente. En el aceite, luego de 200 segundos se alcanza un valor de 200 °C aproximadamente. En este último caso se sintió una fuerte liberación de olor.

En la Figura 4.2 se presentan los valores obtenidos para la determinación de la potencia efectiva del microondas. Se realizaron dos pruebas en donde se modificó la capacidad volumétrica del recipiente, utilizando dos cantidades de líquido distintas: 250 g y 500 g de agua. En la Tabla 4.1 se expresan los valores obtenidos de potencia efectiva absorbida por el agua.

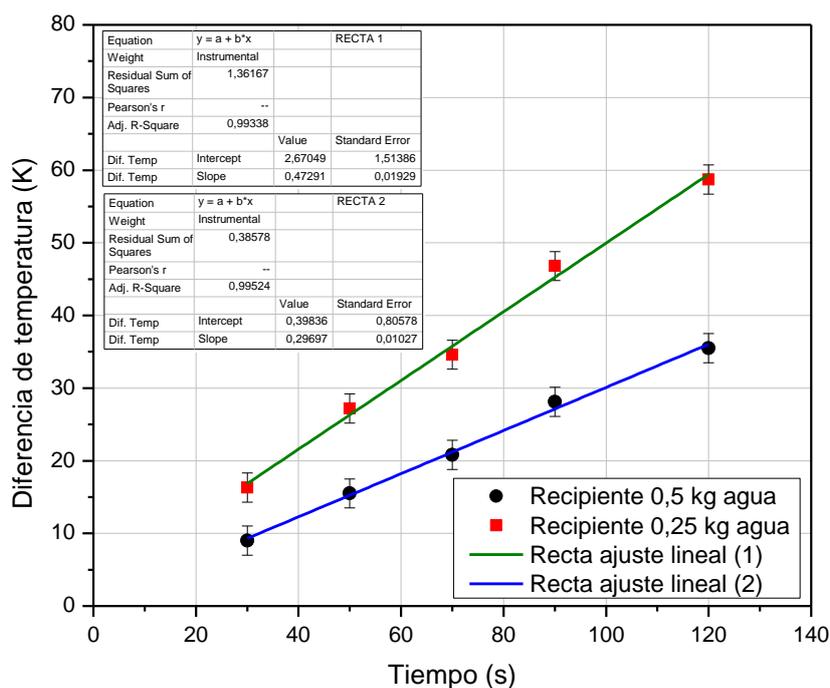


Figura 4.2. Determinación de la potencia efectiva del microondas.

Tabla 4.1. Valores de potencia absorbida por el agua en el microondas.

Masa de agua (g)	Potencia absorbida (W)
250	495 ± 21
500	621 ± 22

Teniendo en cuenta que la potencia teórica máxima del microondas es de 900 W, los resultados obtenidos permitieron confirmar que existe una pérdida de potencia durante el calentamiento en el microondas. Al exponer dos muestras del mismo material en diferentes cantidades se pudo observar que la potencia absorbida por la muestra decrece al disminuir su volumen. Este fenómeno fue también observado por otros autores en trabajos anteriores, quienes también utilizaron muestras de diferentes volúmenes para evaluar la energía absorbida [99]. Estos autores concluyeron que la energía perdida puede ser absorbida por los distintos componentes del microondas como, por ejemplo, el plato de apoyo, el cableado, lámparas, etc., que sirven como concentradores de calor. Por lo tanto, se espera que en los ensayos de devulcanización al usar volúmenes reducidos de muestra, la potencia absorbida por las mismas sea inferior al valor teórico provisto por la ficha técnica del microondas.

En las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran los vasos de precipitado con las muestras de partículas de GTR junto con sus solventes antes y después del proceso de devulcanización en microondas.

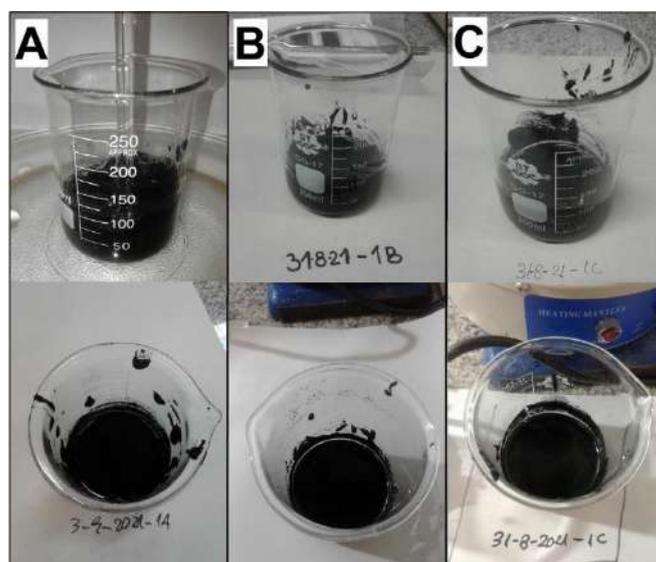


Figura 4.3. Muestras de partículas GTR en aceite de ricino antes y después de ingresar al microondas (A: ACE30S, B: ACE60S, C: ACE180S).

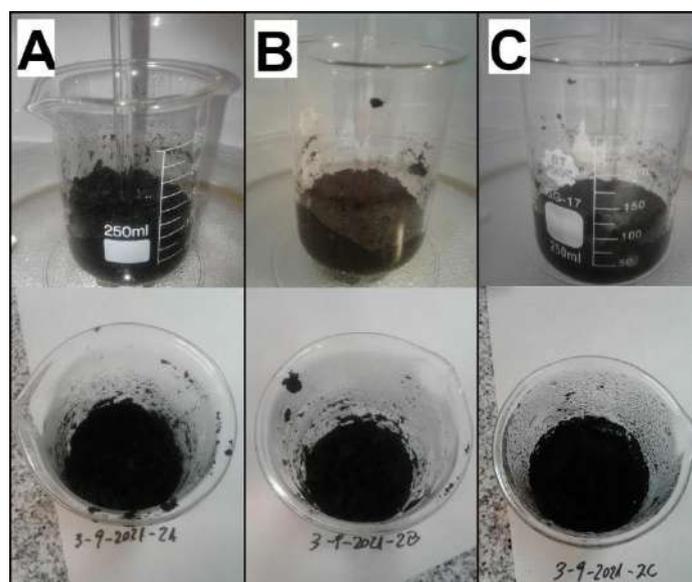


Figura 4.4. Muestras de partículas GTR en agua antes y después de ingresar al microondas (A: AGU30S, B: AGU60S, C: AGU180S).

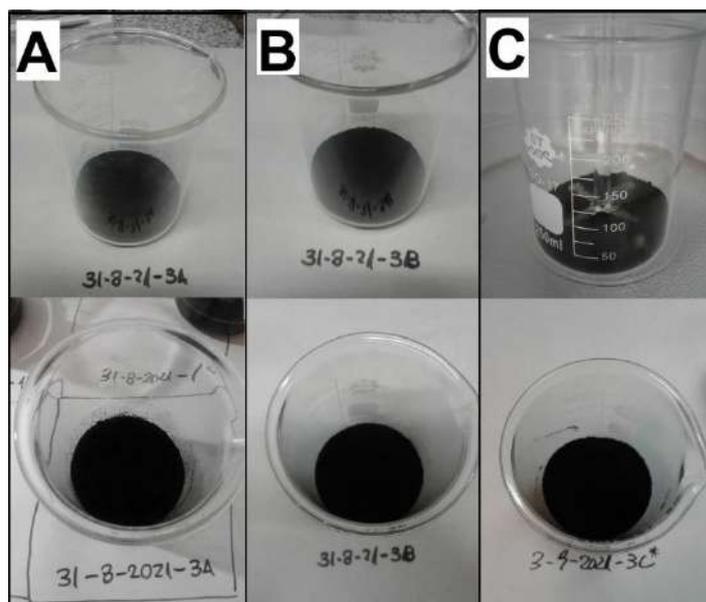


Figura 4.5. Muestras de partículas GTR sin solvente antes y después de ingresar al microondas (A: AIR30S, B: AIR60S, C: AIR180S).

En las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los mapas de temperatura obtenidos con la cámara termográfica en los instantes previos y posteriores al proceso de devulcanización.

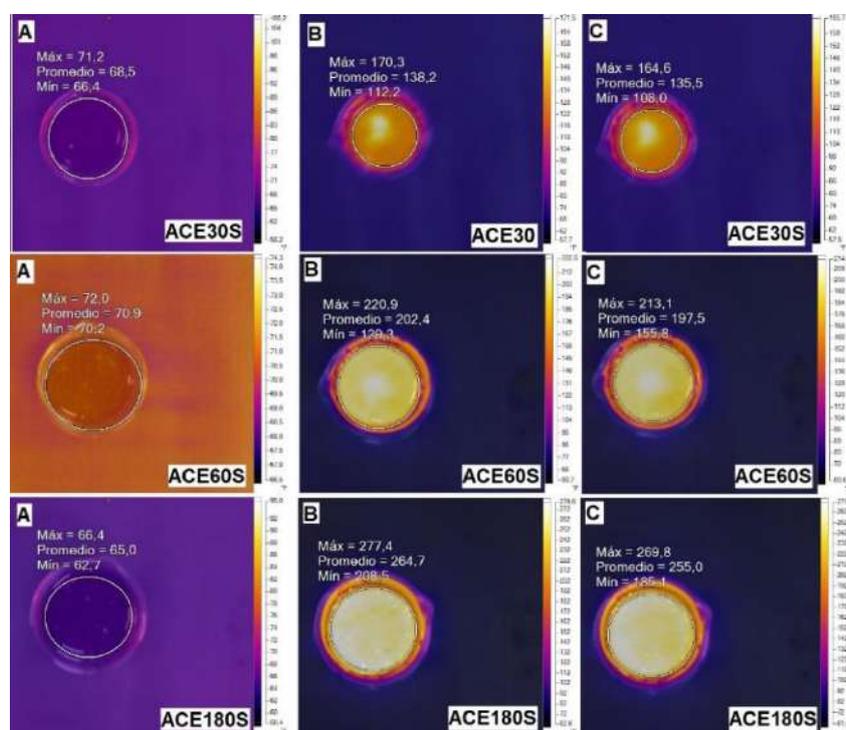


Figura 4.6. Mapa de temperatura de las muestras de partículas GTR en aceite antes de entrar al microondas (A), 50 s posterior a ser retiradas (B) y 1 min 10 s después del proceso de devulcanización (C).

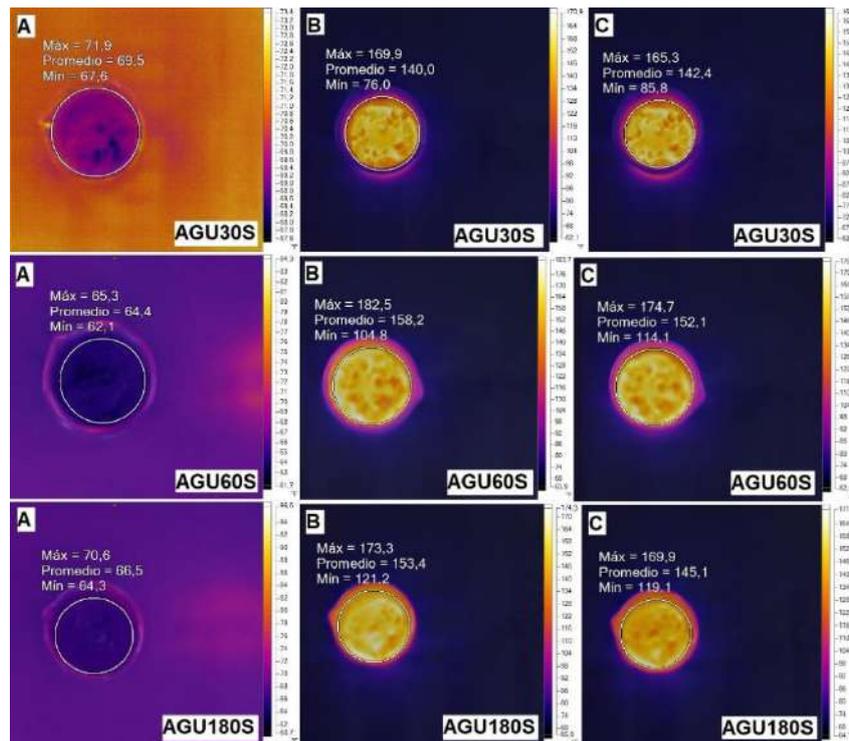


Figura 4.7. Mapa de temperatura de las muestras de partículas GTR en agua antes de entrar al microondas (A), 50 s posterior a ser retiradas (B) y 1 min 10 s después del proceso de devulcanización (C).

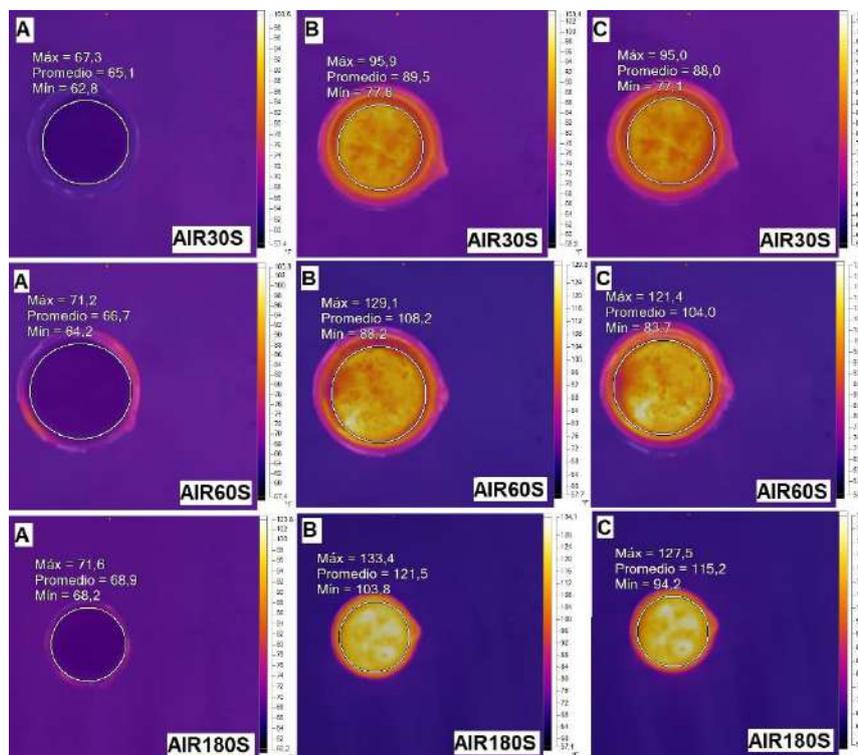


Figura 4.8. Mapa de temperatura de las muestras de partículas GTR sin solvente antes de entrar al microondas (A), 50 s posterior a ser retiradas (B) y 1 min 10 s después del proceso de devulcanización (C).

En la Figura 4.9 se muestran los valores promedio de temperatura para cada muestra antes y después del proceso de devulcanización.

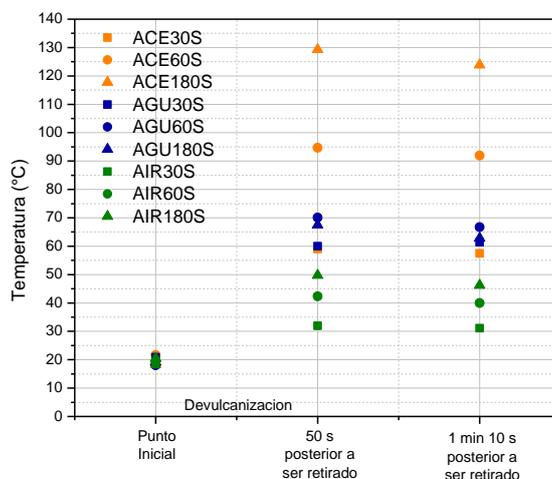


Figura 4.9. Temperatura de las muestras antes y después del proceso de devulcanización en microondas.

Se pudo verificar que las partículas en medio aceite alcanzaron las máximas temperaturas durante el proceso de devulcanización en el microondas (130 °C aprox.). Respecto a la homogeneidad de calentamiento, el medio que reportó las menores diferencias entre máxima y mínima temperatura fue sorpresivamente el aire. La energía emitida por el microondas en el caso de las partículas sin solvente no ocasionó puntos de calentamiento diferencial. Esto fue diferente a lo observado en el caso de las muestras con solvente agua, donde se pudo constatar la presencia de puntos de baja temperatura respecto al valor promedio. En estos casos, la posibilidad de evaporación del agua pudo haber afectado la distribución de energía entre las partículas de GTR, ocasionando que se disipe el calor en el vapor resultante.

Luego de la devulcanización las muestras fueron lavadas y caracterizadas mediante el ensayo de hinchamiento. En la Tabla 4.2 se presentan los resultados obtenidos. Dado que los valores calculados para la muestra ACE180S fueron inconsistentes y presentaban una dispersión significativamente superior al resto de las muestras, los mismos fueron descartados del análisis y no fueron reportados en la tabla definitiva. Los datos de cálculo pueden consultarse en el Anexo (Apéndice 1).

Tabla 4.2. Resultados de los ensayos de hinchamiento en tolueno.

Muestra	Fracción Soluble (%)	Grado de Hinchamiento (%)	Densidad de la goma (g/cm ³)	Grado de Entrecruzamiento (x1000)	Grado de Devulcanización (%)
SINDEV	0,66 ± 0,20	335,05 ± 0,40	1,138 ± 0,011	12,23 ± 0,03	-
ACE30S	0,43 ± 0,08	340,32 ± 7,71	1,385 ± 0,016	11,50 ± 0,45	6,04 ± 3,76
ACE60S	0,47 ± 0,22	352,09 ± 5,49	1,119 ± 0,009	11,53 ± 0,33	5,75 ± 2,81
ACE180S	-	-	1,123 ± 0,011	-	-
AGU30S	0,69 ± 0,13	346,52 ± 0,93	1,137 ± 0,011	11,52 ± 0,06	5,86 ± 0,57
AGU60S	0,77 ± 0,09	365,42 ± 2,02	1,130 ± 0,006	10,57 ± 0,11	13,60 ± 1,12
AGU180S	0,70 ± 0,02	358,46 ± 0,99	1,120 ± 0,006	11,13 ± 0,06	9,07 ± 0,63
AIR30S	1,24 ± 0,19	375,85 ± 15,62	1,147 ± 0,008	9,78 ± 0,75	20,04 ± 6,53
AIR60S	0,79 ± 0,06	367,30 ± 4,37	1,133 ± 0,003	10,42 ± 0,23	14,87 ± 2,13
AIR180S	0,92 ± 0,07	346,91 ± 0,26	1,124 ± 0,007	11,75 ± 0,02	3,93 ± 0,20

Al observar los resultados de la Tabla 4.2 se puede evidenciar que los materiales fueron devulcanizados. Entre ellos, el material que exhibe mayor porcentaje de devulcanización es AIR30S, seguido de AIR60S y AGU60S, respectivamente. La efectividad en la uniformidad del calentamiento sobre las partículas GTR fue superior en el caso donde no se usó solvente. Para el caso donde se usó aceite, la homogeneidad del calentamiento fue menor. Esto influyó en los grados de devulcanización alcanzados, obteniendo mejores resultados para el caso de las partículas GTR sin solvente. Es importante destacar que la agitación continua durante el proceso de devulcanización tuvo un efecto positivo. Por otro lado, los valores obtenidos de fracción soluble, grado de hinchamiento y densidad son consistentes con valores de bibliografía [59, 100, 101].

Finalmente, para analizar la calidad de la devulcanización realizada, se utilizó el diagrama de Horikx. En la Figura 4.10 se presentan las curvas teóricas de Horikx y los puntos experimentales obtenidos de las muestras de partículas GTR devulcanizadas. Se puede apreciar que la mayoría de los puntos experimentales se ubican en las cercanías

de la curva de ruptura de los enlaces C-S. Esto refleja que el proceso fue mayormente eficiente por la rotura del entrecruzamiento de cadenas por puentes de azufre, sin provocar la rotura de las cadenas principales de caucho. La muestra AIR180S, sin embargo, se ubica por encima de la curva de ruptura de los enlaces C-C, lo cual es indicio que la muestra experimentó cierto nivel de degradación, y se rompieron algunas de las cadenas principales del caucho.

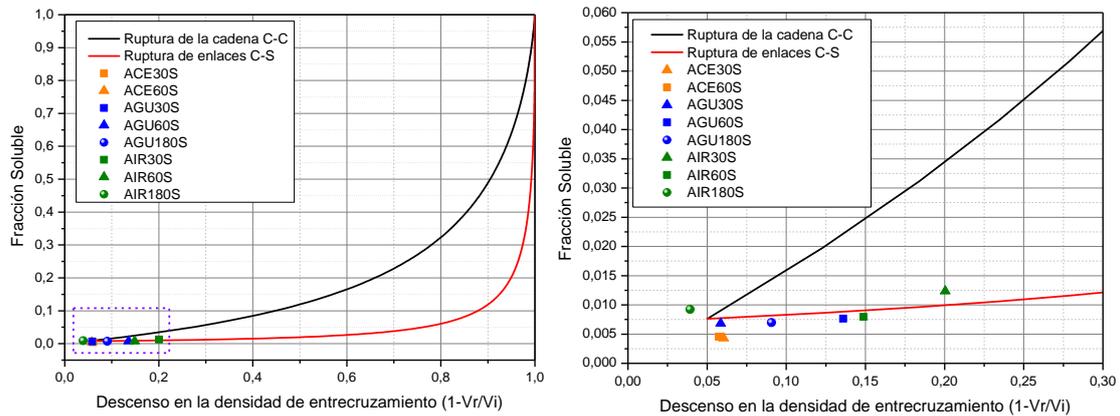


Figura 4.10. Diagrama de Horikx para las partículas estudiadas.

Como conclusión parcial de esta sección se puede inferir que se logró poner a punto la técnica de devulcanización por microondas y se pudieron realizar diferentes ensayos de devulcanización de caucho proveniente de neumáticos al final de su vida útil. Al caracterizar el material tratado se encontró que la devulcanización fue exitosa y de buena calidad, dado que no se rompieron las cadenas principales, sino los enlaces S-S.

4.2 Caracterización de las placas de material ternario LLDPE/PP/GTR

Se procesaron 10 placas de material ternario LLDPE/PP/GTR y 1 del material bifásico LLDPE/PP para realizar los ensayos mecánicos de caracterización. En la Tabla 4.3 se presentan las proporciones utilizadas para cada placa de material compuesto procesada.

Tabla 4.3. Proporciones utilizadas para el procesamiento de las placas de material compuesto.

Material	Nro. de Mezcla ⁽¹⁾	Cantidad de LLDPE (g)	Cantidad de PP (g)	Cantidad de terpolímero (g)	Cantidad de partículas GTR (g)
ACE30S	1	13,50 ± 0,02	4,64± 0,02	0,37 ± 0,02	2,02 ± 0,02
ACE30S	2	13,52 ± 0,02	4,50 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,02 ± 0,02
ACE60S	1	13,50 ± 0,02	4,50 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,00 ± 0,02
ACE60S	2	13,50 ± 0,02	4,50 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,00 ± 0,02
ACE180S	1	13,50 ± 0,02	4,50 ± 0,02	0,37 ± 0,02	2,04 ± 0,02
ACE180S	2	13,53 ± 0,02	3,51 ± 0,02	0,37 ± 0,02	2,01 ± 0,02
AGU30S	1	13,50 ± 0,02	4,52 ± 0,02	0,38 ± 0,02	2,01 ± 0,02
AGU30S	2	13,49 ± 0,02	4,55 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,07 ± 0,02
AGU60S	1	13,51 ± 0,02	4,78 ± 0,02	0,38 ± 0,02	2,05 ± 0,02
AGU60S	2	13,51 ± 0,02	4,51 ± 0,02	0,39 ± 0,02	2,03 ± 0,02
AGU180S	1	13,50 ± 0,02	4,52 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,03 ± 0,02
AGU180S	2	13,51 ± 0,02	4,52 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,00 ± 0,02
AIR30S	1	13,52 ± 0,02	4,55 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,00 ± 0,02
AIR30S	2	13,52 ± 0,02	4,53 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,01 ± 0,02
AIR60S	1	13,50 ± 0,02	4,50 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,00 ± 0,02
AIR60S	2	13,50 ± 0,02	4,50 ± 0,02	0,36 ± 0,02	2,00 ± 0,02
AIR180S	1	13,52 ± 0,02	4,53 ± 0,02	0,38 ± 0,02	1,98 ± 0,02
AIR180S	2	13,58 ± 0,02	4,52 ± 0,02	0,37 ± 0,02	2,00 ± 0,02
SIN DEV.	1	13,50 ± 0,02	4,50 ± 0,02	0,37 ± 0,02	1,99 ± 0,02
SIN DEV.	2	13,52 ± 0,02	4,52 ± 0,02	0,37 ± 0,02	2,00 ± 0,02
NO PART.	1	13,51 ± 0,02	4,52 ± 0,02	0,36 ± 0,02	-
NO PART.	2	13,58 ± 0,02	4,51 ± 0,02	0,37 ± 0,02	-

(1) Por cada muestra se realizaron dos etapas de mezclado antes de procesar las placas.

4.2.1 Caracterización térmica por DSC

Los ensayos de DSC se realizaron para comparar cambios asociados a las fases presentes como consecuencia de algún cambio suscitado por la interacción interfacial entre las partículas de caucho y la matriz LLDPE/PP. En la Figura 4.11 y 4.12 se presentan los termogramas obtenidos para las placas de los materiales ternarios con GTR devulcanizado en sus distintas variantes de solventes y tiempos. Se muestran las curvas obtenidas durante el primer y segundo calentamiento respectivamente. En cada gráfico se añadieron las curvas correspondientes al material compuesto LLDPE/PP sin partículas y con partículas sin devulcanizar a modo comparativo.

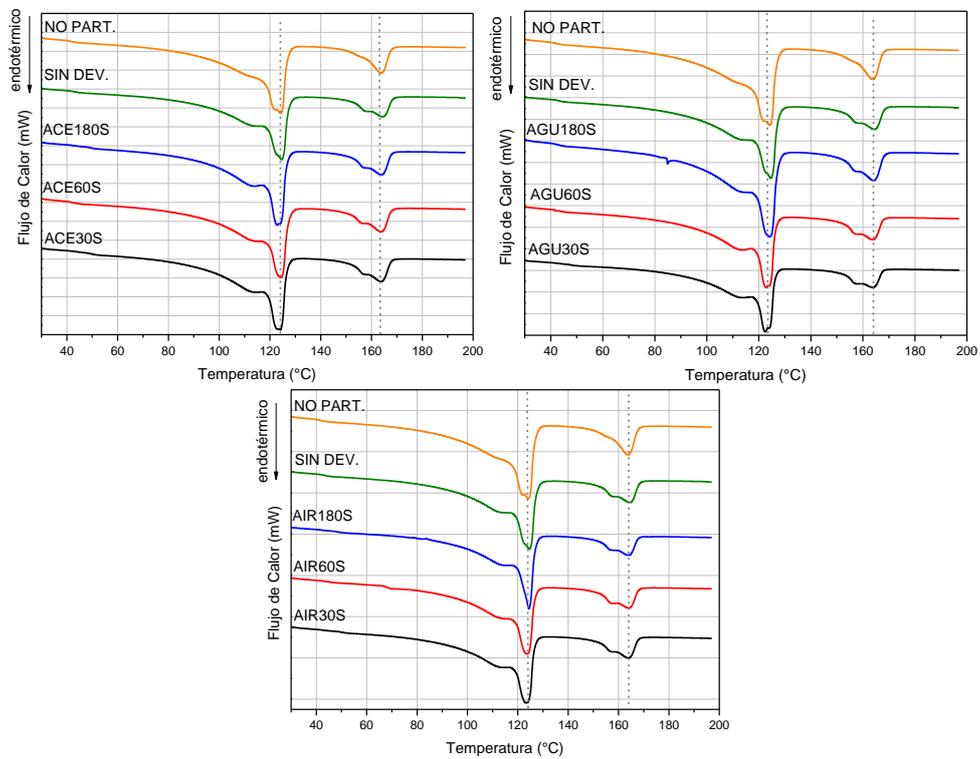


Figura 4.11. Termogramas de calentamiento para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR durante el primer calentamiento.

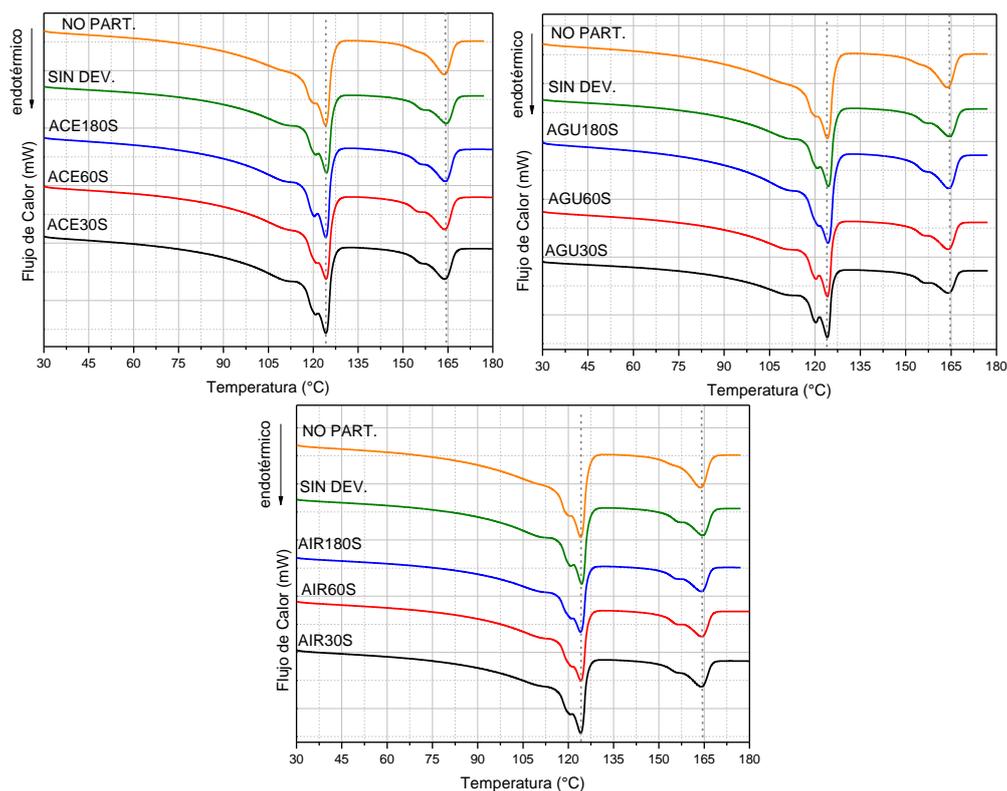


Figura 4.12. Termogramas de calentamiento para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR durante el segundo calentamiento.

De los termogramas obtenidos se pueden distinguir dos picos endotérmicos que corresponden a la fusión de cristales de las fases LLDPE y PP. Dichas fusiones se presentan a valores aproximados de 124 °C y 165 °C respectivamente. Esto es semejante a los valores consultados en bibliografía, donde para el caso del PP es su tacticidad isotáctica (consultada en la ficha técnica) presenta una temperatura de fusión relativa a los 167 °C, de verse en su morfología α [102, 103]. Mientras que en el caso de LLDPE sus temperaturas de fusión rondan valores cercanos a 122 °C [88].

En cuanto a las curvas de los termogramas no se encontraron diferencias entre los distintos materiales con partículas GTR devulcanizadas. Sin embargo, al compararlas con la curva del material sin partículas GTR se evidenció la formación de un hombro en la región cercana al pico de fusión del PP. Esto puede significar que las partículas GTR, tanto devulcanizadas como sin devulcanizar, hayan producido una modificación microestructural que beneficia la formación de esferulitas de fase cristalina α de PP que presentan lamelas de menor espesor. En otras palabras, la presencia de partículas GTR en la matriz polimérica puede generar un efecto de interferencia con las moléculas de

PP, provocando que estas se plieguen y formen cristales más delgados en las cercanías con las partículas de caucho.

Por otro lado, se compararon las curvas obtenidas para los diferentes ciclos de calentamiento. En el primer calentamiento los picos característicos tienen una forma más ovalada en sus puntas, denotando una dispersión en la morfología de los cristales que repercute en un rango de fusión. Sin embargo, en la segunda rampa de calentamiento los picos resultaron más agudos. Esto pudo deberse a que durante el enfriamiento entre ambas corridas cristalizaron fases LLDPE y PP de una forma más homogénea y ordenada, permitiendo la generación de cristales con temperatura de fusión similares. Dado entonces que la ubicación de los picos no varió de forma significativa entre ambos calentamientos, solo se analizó en profundidad el comportamiento para el primer calentamiento.

En la Figura 4.13 se muestran los valores de temperatura de fusión de las fases presentes de LLDPE y PP en los materiales, obtenidos en el primer calentamiento. A partir de los valores de bibliografía para el calor de fusión de los polímeros teóricos (Capítulo 3), y los valores obtenidos experimentalmente, se determinaron los porcentajes de cristalinidad de las fases LLDPE y PP de los materiales ternarios procesados. En la Figura 4.14 se muestran las curvas de cristalinidad para cada material en el primer calentamiento, y en la Tabla 4.4 se presentan los valores calculados para su confección.

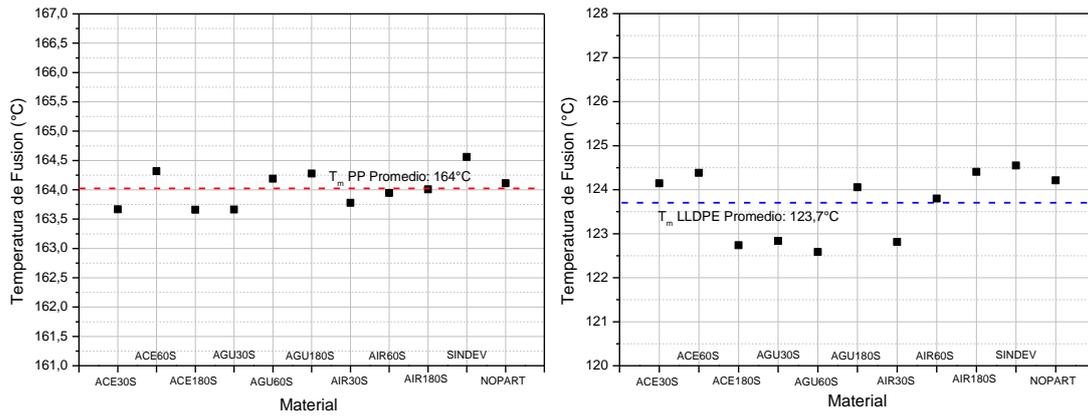


Figura 4.13. Temperaturas de fusión de las fases presentes de PP y LLDPE en los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR obtenidos en el primer calentamiento.

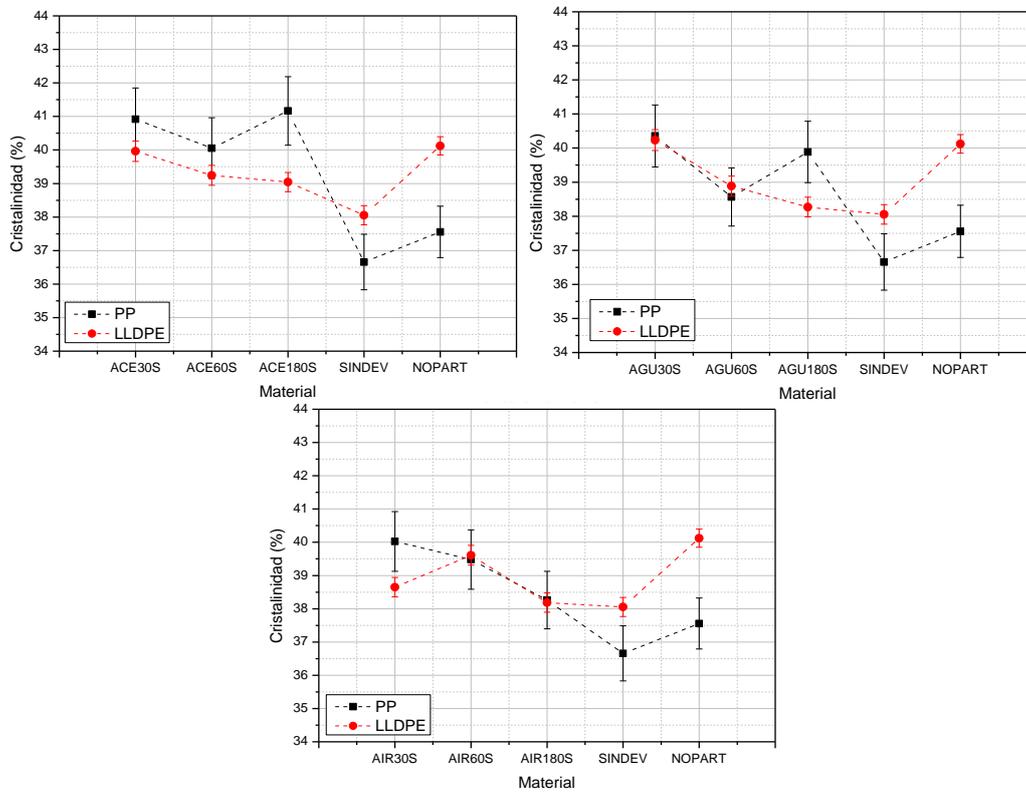


Figura 4.14. Variación del porcentaje de cristalinidad de las fases de LLDPE y PP en los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR obtenidos del primer calentamiento.

Tabla 4.4 Valores obtenidos de la caracterización térmica por DSC de las muestras de material compuesto.

Material	Grado de cristalinidad (%)		Temperatura de fusión (°C)	
	PP	LLDPE	PP	LLDPE
ACE30S	40,9 ± 0,9	40,0 ± 0,3	163,7	124,2
ACE60S	40,1 ± 0,9	39,2 ± 0,3	164,3	124,4
ACE180S	41,2 ± 1,0	39,0 ± 0,3	163,7	122,7
AGU30S	40,4 ± 0,9	40,2 ± 0,3	163,7	122,8
AGU60S	38,6 ± 0,9	38,9 ± 0,3	164,2	122,6
AGU180S	39,9 ± 0,9	38,3 ± 0,3	164,3	124,1
AIR30S	40,0 ± 0,9	38,7 ± 0,3	163,8	122,8
AIR60S	39,5 ± 0,9	39,6 ± 0,3	164,0	123,8
AIR180S	38,3 ± 0,9	38,2 ± 0,3	164,0	124,4
SIN DEV.	36,7 ± 0,8	38,1 ± 0,3	164,6	124,6
NO PART.	37,6 ± 0,8	40,1 ± 0,3	164,1	124,2

Para la primera rampa de calentamiento se observa que los grados de cristalinidad varían entre 36 y 41%. En los materiales con partículas sin devulcanizar (SINDEV) y sin partículas de GTR (NOPART) hay mayor cantidad de cristales de LLDPE por sobre el PP. Sin embargo, no se observa una tendencia clara para el resto de los materiales, por lo que no se puede afirmar que haya una preferencia de una fase por sobre la otra. Para materiales con partículas GTR expuestas con solvente agua y aceite la cantidad de cristales de PP varía en forma de zigzag, mientras que para materiales con partículas GTR expuestas sin solvente hay una tendencia de disminuir la cristalinidad en dicha fase a mayores tiempos de estadía. En ambos casos, la cristalinidad del PP es superior respecto a los materiales SINDEV y NOPART. Por otro lado, la presencia de partículas GTR genera una disminución sobre la cristalinidad del LLDPE, presentando un breve aumento a tiempos cortos de estadía para los casos donde se devulcanizaron dichas partículas. Esto puede ser indicio de que las partículas interfieran con la formación de

cristales de la fase LLDPE, presentando un impedimento al desarrollo de esferulitas, a diferencia del PP.

Para evaluar la existencia de una correlación entre el grado de devulcanización y el porcentaje de cristalinidad de las fases presentes, se confeccionaron las curvas presentadas en la Figura 4.15. En ellas, además, se agregaron los valores de cristalinidad obtenidos para el material sin partículas de GTR y con partículas sin devulcanizar.

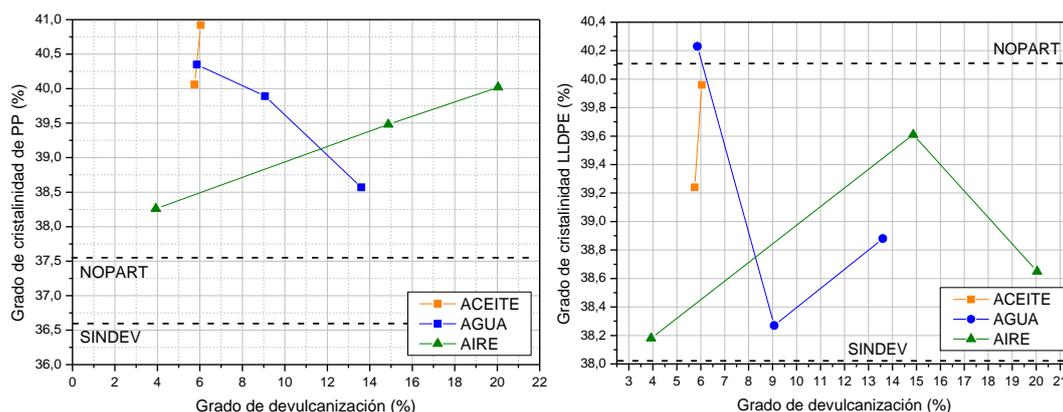


Figura 4.15. Correlación entre el grado de cristalinidad de las fases LLDPE y PP en función del grado de devulcanización de las partículas GTR.

No es posible determinar una tendencia clara en cuanto a la cristalinidad de la fase LLDPE. Por otro lado, en el caso de la fase PP para los materiales con partículas GTR devulcanizadas en aire y en aceite, se evidencia un incremento del grado de cristalinidad al aumentar el porcentaje de devulcanización, a diferencia del material con partículas GTR devulcanizadas en agua, donde la relación es inversa. En este último caso, las partículas de GTR devulcanizadas en agua podrían estar presentando modificaciones superficiales, como presencia de enlaces distintos, que impida el crecimiento de los cristales, si bien a priori no puede comprobarse dicha diferencia. Se puede pensar entonces que el tratamiento de devulcanización favorece en la mayoría de los casos a la cristalización de la fase α del PP isotáctico, siendo que tiene una relación más marcada por sobre la fase LLDPE.

4.2.2 Ensayo convencional de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron para obtener las propiedades mecánicas mencionados en el Capítulo 3, siendo estas el Módulo de Elasticidad Aparente (E), la Resistencia a la Fluencia (σ_y), la Tensión Última de Rotura (σ_u), la Deformación a la

rotura (ϵ_u), y la Tensión de Fluencia por Criterio Offset (σ_{offset}) de los materiales estudiados. Se realizaron un promedio de 7 ensayos por cada tipo de material. En la Figura 4.16 se muestran las curvas obtenidas para cada material. En cada caso, se seleccionó de forma arbitraria una probeta para plasmar las curvas de forma comparativa. En el Anexo (Apéndice 2) se muestran en detalle todas las curvas analizadas por cada material ensayado.

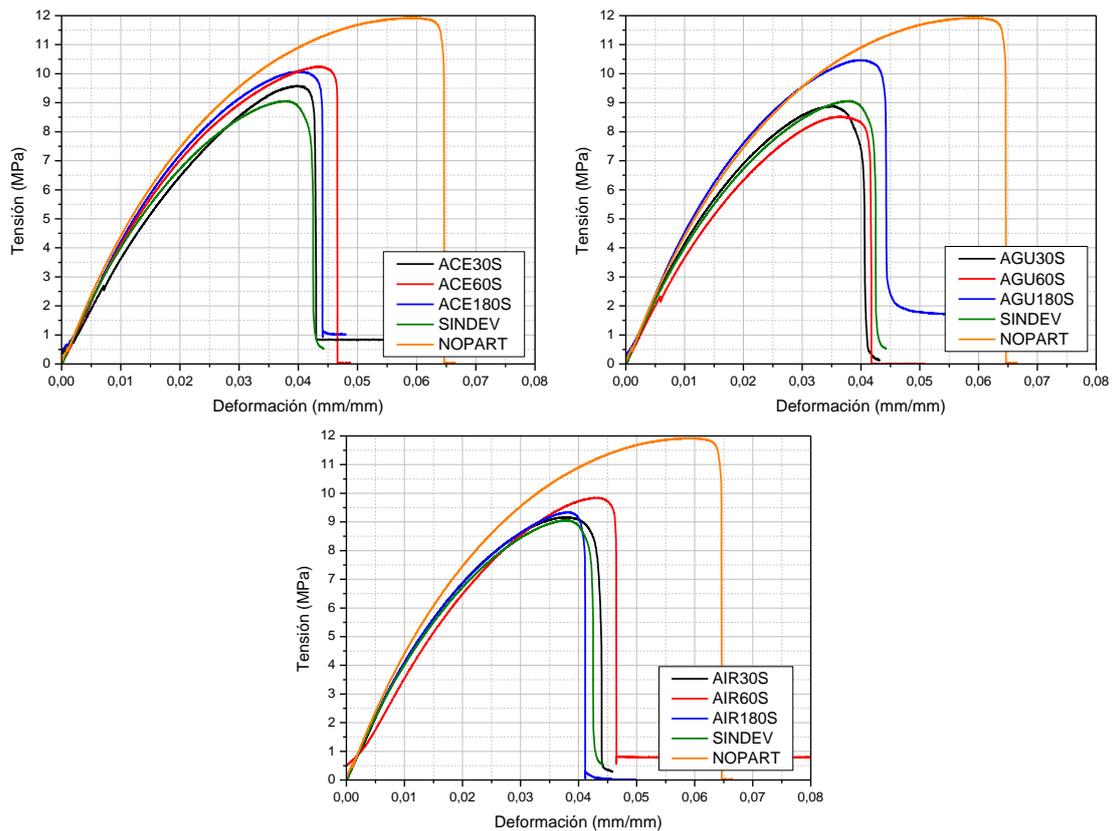


Figura 4.16. Curvas de tensión a la tracción uniaxial en función de la deformación por desplazamiento en materiales ternarios LLDPE/PP/GTR.

En la Figura 4.17 se muestran a modo de ejemplo las curvas de estudio para el caso del material AIR180S, donde se ve la región de interés de comportamiento Hookiano y la recta offset. Además, se muestra la curva corregida (o bien, desplazada) de tensión, obtenida a partir del instructivo detallado en el Capítulo 3.

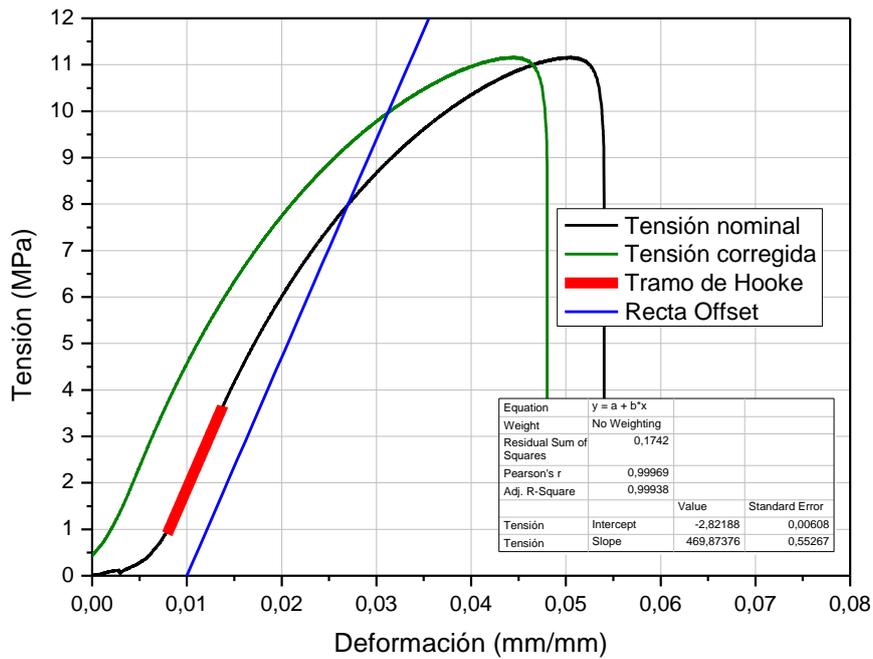


Figura 4.17. Curvas de estudio para la determinación de las propiedades mecánicas en tracción uniaxial, para el caso del material ternario AGU180S.

En la Figuras 4.18 a 4.22 se muestran los gráficos de barra comparativos de cada propiedad mecánica evaluada en función de cada material. En la Tabla 4.5 se resumen los valores de las propiedades mecánicas de interés.

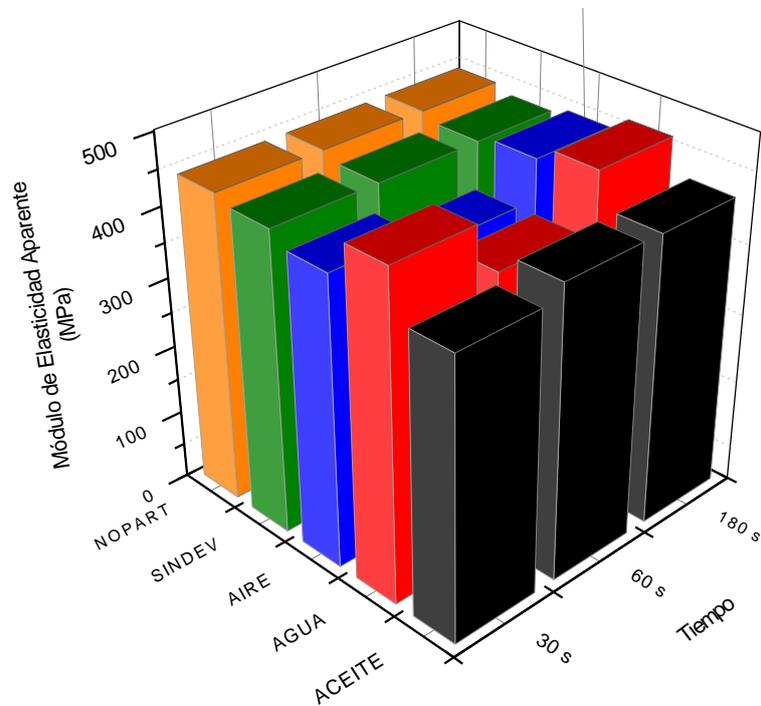


Figura 4.18. Comparación del Módulo de elasticidad aparente entre los diferentes materiales ternarios.

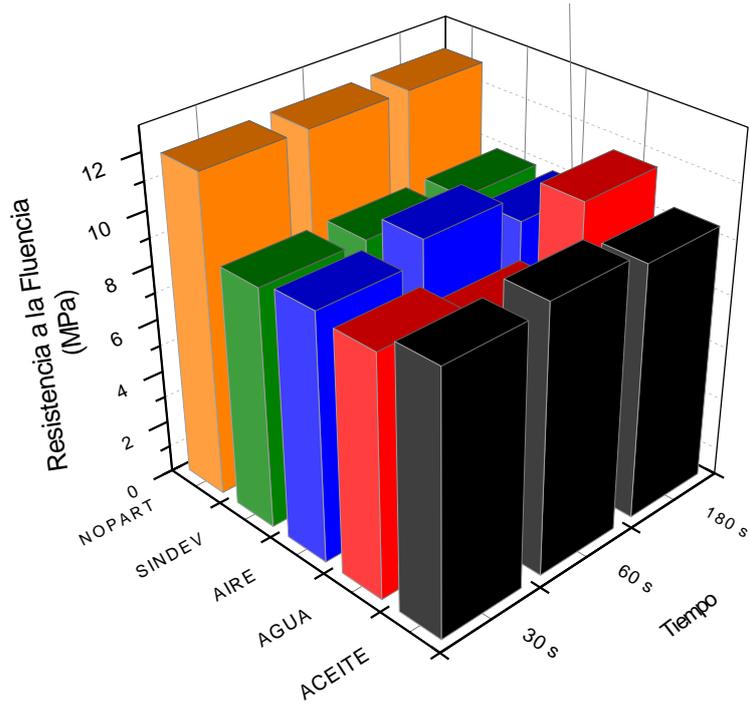


Figura 4.19. Comparación de la Resistencia a la Fluencia entre los diferentes materiales ternarios.

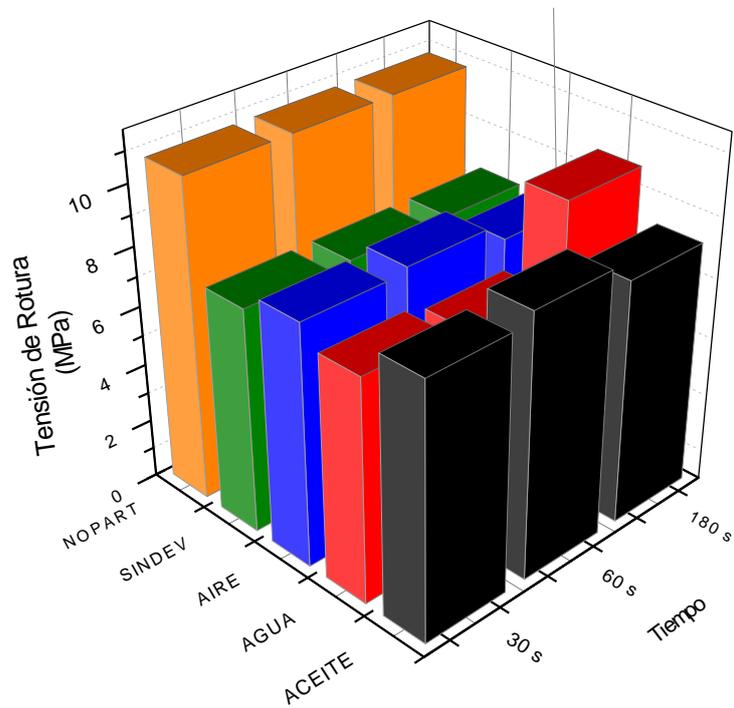


Figura 4.20. Comparación de la Tensión de Rotura entre los diferentes materiales ternarios.

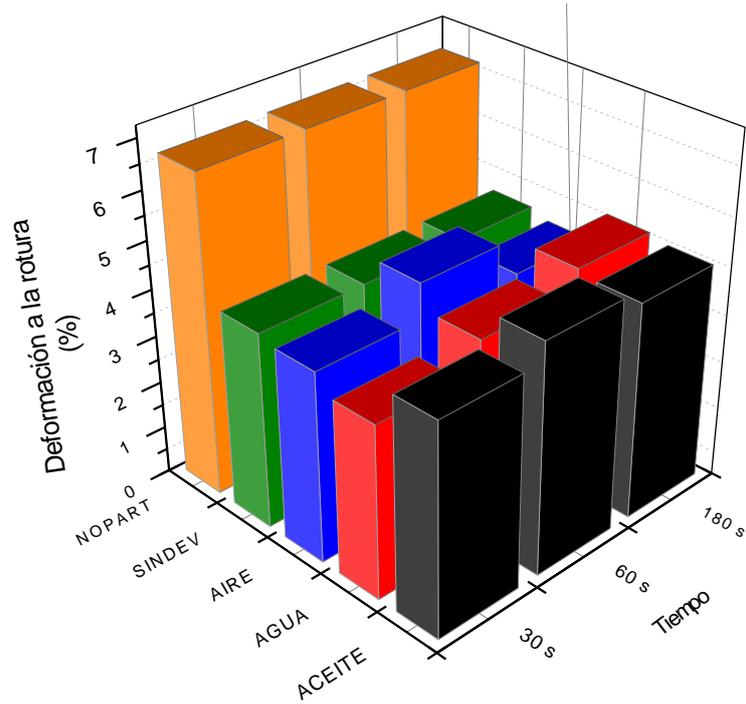


Figura 4.21. Comparación de la Deformación a la Rotura entre los diferentes materiales ternarios.

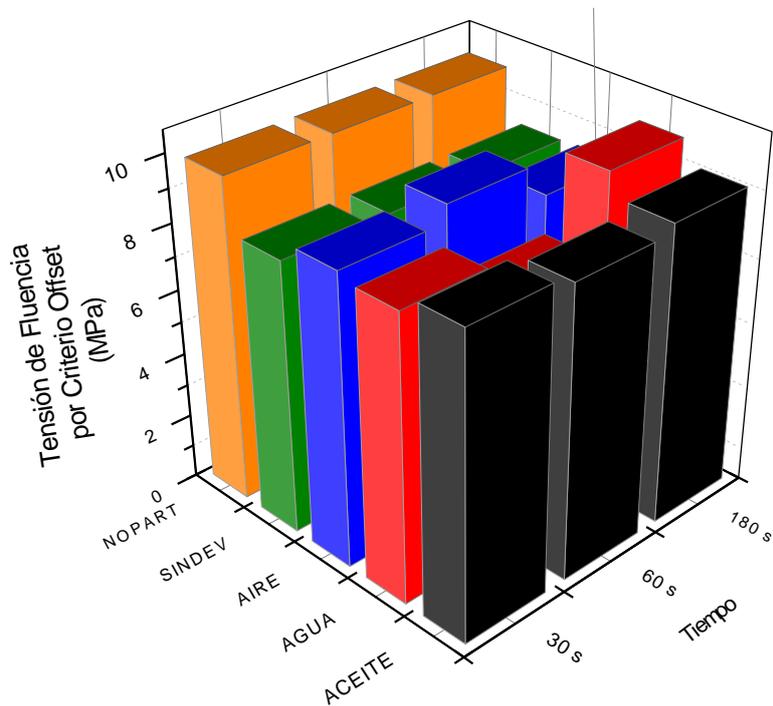


Figura 4.22. Comparación de la Tensión de Fluencia por Criterio Offset entre los diferentes materiales ternarios.

Tabla 4.5. Resultados obtenidos de las propiedades mecánicas a la tracción uniaxial.

Muestra	E (MPa)	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)	σ_{offset} (MPa)	Grado de Devulcanización (%)
ACE30S	399 ± 27	9,7 ± 0,8	8,5 ± 0,7	4,5 ± 0,3	9,1 ± 0,8	6,04 ± 3,76
ACE60S	418 ± 21	10,0 ± 0,5	8,9 ± 0,8	4,9 ± 0,6	8,9 ± 0,4	5,75 ± 2,81
ACE180S	416 ± 30	9,5 ± 0,7	8,2 ± 0,5	4,6 ± 0,6	9,1 ± 0,3	-
AGU30S	465 ± 20	9,0 ± 0,3	7,5 ± 0,6	3,7 ± 0,6	8,7 ± 0,4	5,86 ± 0,57
AGU60S	391 ± 54	8,2 ± 0,3	7,3 ± 0,4	4,2 ± 0,6	7,7 ± 0,4	13,60 ± 1,12
AGU180S	463 ± 59	10,7 ± 0,4	9,8 ± 0,3	4,7 ± 0,5	9,8 ± 0,3	9,07 ± 0,63
AIR30S	415 ± 24	9,3 ± 0,5	8,2 ± 0,4	4,0 ± 0,8	8,9 ± 0,3	20,04 ± 6,53
AIR60S	388 ± 55	10,0 ± 0,4	8,3 ± 0,9	4,8 ± 0,5	9,4 ± 0,4	14,87 ± 2,13
AIR180S	443 ± 13	9,0 ± 0,5	7,7 ± 0,5	4,0 ± 0,3	8,4 ± 0,3	3,93 ± 0,20
SINDEV	433 ± 21	9,0 ± 0,3	7,6 ± 0,4	4,1 ± 0,5	8,3 ± 0,4	-
NOPART	443 ± 28	12,0 ± 0,8	10,8 ± 1,3	6,7 ± 0,4	9,9 ± 0,7	-

Se puede observar que el material que presenta valores superiores en las propiedades mecánicas a la tracción corresponde al que no contiene partículas GTR, seguido por los materiales ACE60S Y AGU180S, y finalmente por el material AIR60S. No se observaron en primera instancia tendencias que se repitan a lo largo de las propiedades de los diferentes materiales. No obstante, respecto a los materiales mencionados y el SINDEV, se puede apreciar un leve aumento en los valores determinados, indicando una posible mejora en las propiedades atribuido por la devulcanización en microondas.

En cuanto a los valores obtenidos, dadas las técnicas de procesamiento implementadas no se pueden trazar paralelismos directos con otros estudios de bibliografía, debido a que generalmente se utiliza procesamiento por inyección que genera microestructuras diferentes. Sin embargo, estudios donde se implementaron mezclas de HDPE con partículas de GTR que fueron expuestas a condiciones similares de devulcanización por microondas reflejan que, en cuanto al Módulo de Elasticidad y la Resistencia a la

Tracción, los órdenes de magnitud de dichas propiedades son semejantes a los obtenidos, y la tendencia a la mejora por sobre el material con GTR sin devulcanizar se repite [66].

En trabajos previos [79, 104], se menciona que la presencia de partículas GTR reduce el desempeño mecánico del material al no controlarse el proceso de devulcanización, induciendo a una degradación de las cadenas principales del caucho y perjudicando la adhesión efectiva entre las partículas y las fases poliméricas. Sin embargo, en casos donde al exponer las partículas a un proceso de devulcanización controlado in situ, donde se evita el deterioro de las cadenas principales y se consigue de forma parcial la ruptura del entrecruzamiento, esta reducción de propiedades es menor, permitiendo que las mismas se acerquen al valor de referencia obtenido en el material sin GTR [64].

Analizando los valores obtenidos respecto al grado de devulcanización alcanzado por las partículas de GTR en los diferentes materiales se pudo constatar que, si bien no existe una relación directa, para valores de devulcanización intermedios entre el 6 y 14% existen mejoras en las propiedades mecánicas. De esta forma, se puede esperar que la incorporación de partículas GTR disminuya el desempeño mecánico convencional del material, pero que el proceso de devulcanización induce ciertas modificaciones en la interacción del GTR con las fases LLDPE y PP, beneficiando al material final en lo que respecta a su resistencia mecánica.

4.2.3. Tenacidad a la Fractura

Se estudió la tenacidad a la fractura de los materiales obtenidos y se analizó el efecto de las partículas de caucho devulcanizado en la matriz polimérica, a fin de poder encontrar alguna relación que los vincule. Siguiendo lo presentado en el Capítulo 3, se utilizó el procedimiento de estudio aplicado para materiales dúctiles a la fractura por el Trabajo Esencial a la Fractura (EWF).

En las Figuras 4.23, 4.24, 4.25 y 4.26 se muestran las curvas de carga aplicada en función del desplazamiento de las probetas seleccionadas para la evaluación de los parámetros de fractura. Los gráficos contemplan solamente las probetas que cumplen con los criterios explicados en el Capítulo 3.

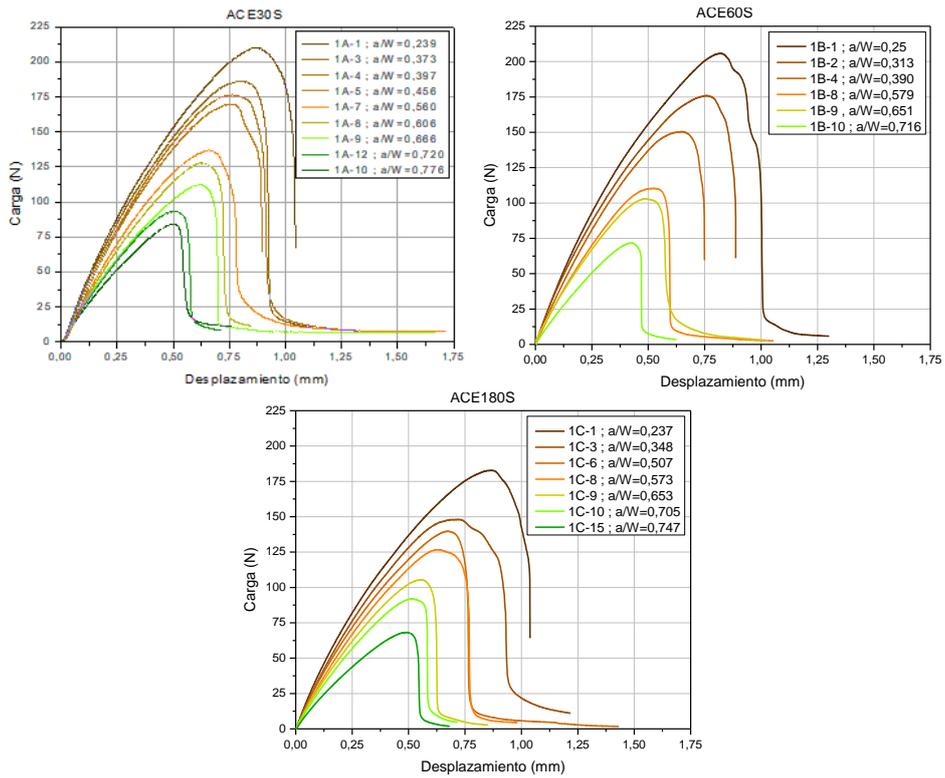


Figura 4.23. Curvas seleccionadas de carga aplicada en función del desplazamiento en materiales ternarios LLDPE/PP/GTR obtenido en solvente aceite.

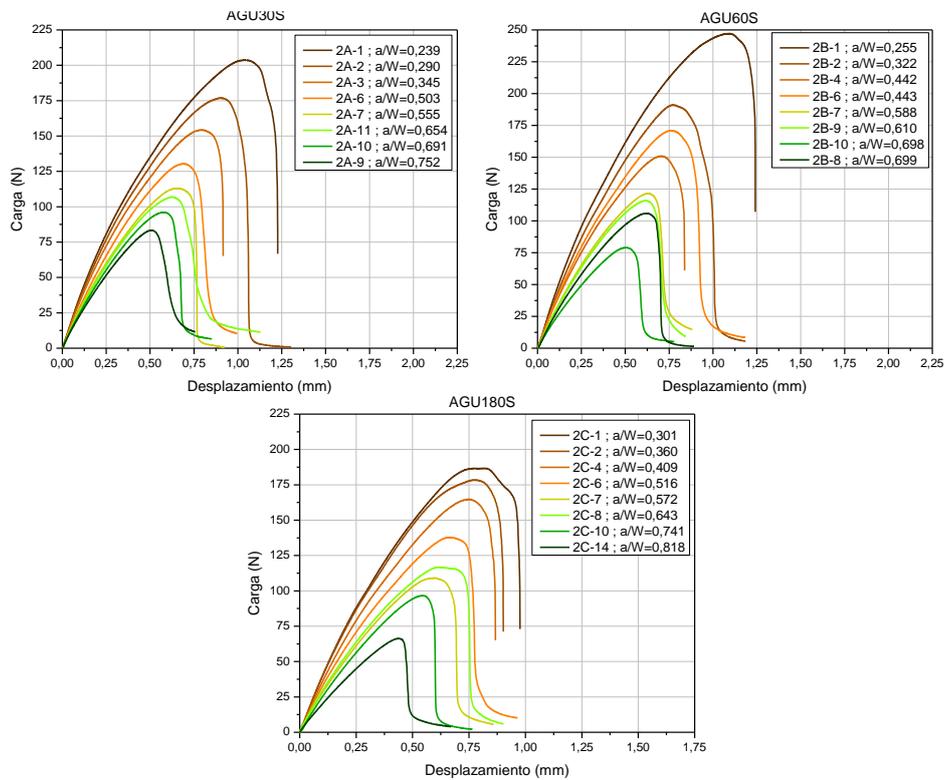


Figura 4.24. Curvas seleccionadas de carga aplicada en función del desplazamiento en materiales ternarios LLDPE/PP/GTR obtenido en solvente agua.

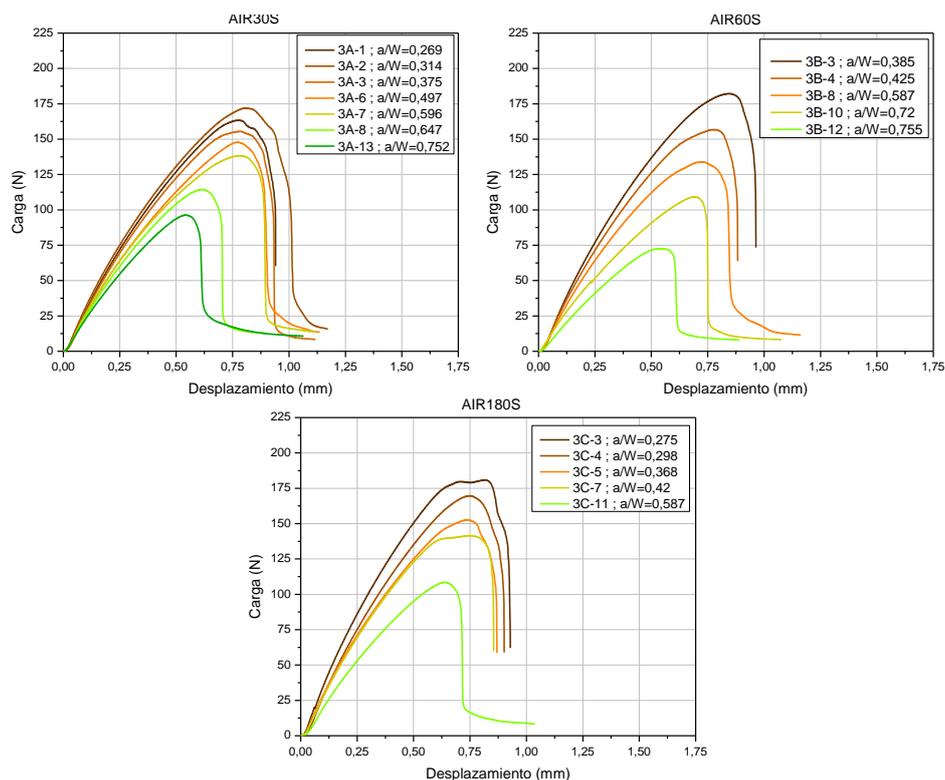


Figura 4.25. Curvas seleccionadas de carga aplicada en función del desplazamiento en materiales ternarios LLDPE/PP/GTR obtenido sin solvente.

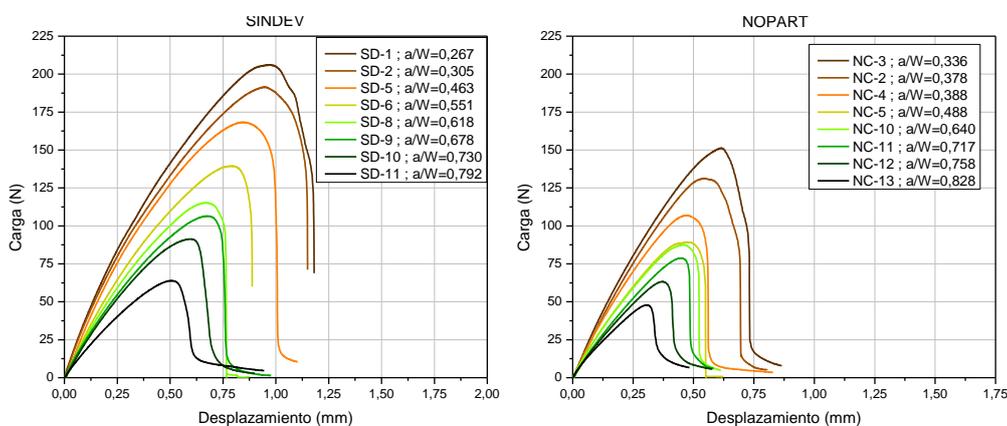


Figura 4.26. Curvas seleccionadas de carga aplicada en función del desplazamiento en el material LLDPE/PP/GTR sin devulcanizar y sin partículas.

Para analizar las curvas obtenidas se calculó el Trabajo Total de Fractura en función del ligamento remanente de las probetas de cada material, distinguiendo para cada solvente a los diferentes tiempos de devulcanización. Los valores obtenidos se presentan en la Figura 4.27. Además, se refleja la regresión lineal realizada para la determinación de los parámetros de Trabajo Esencial (w_e) y No Esencial de Fractura (w_p). En el Anexo

(Apéndice 3), se presenta a modo ejemplo la determinación de los parámetros de interés usando los criterios enunciados en el Capítulo 3 para la muestra ACE30S.

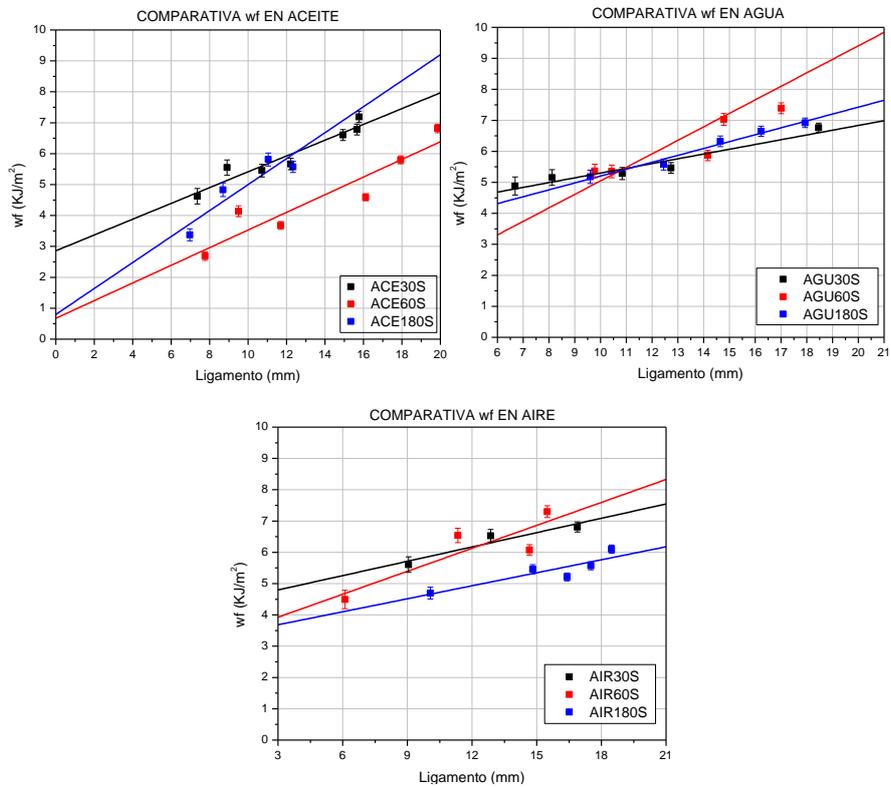


Figura 4.27. Curvas comparativas del Trabajo Total de Fractura en función del ligamento.

En las Figuras 4.28 y 4.29 se ilustran a modo comparativo los parámetros del Trabajo Específico de Fractura y del Trabajo No Específico de Fractura, respectivamente, para los diferentes materiales ensayados. En la Tabla 4.6 se reportan dichos valores.

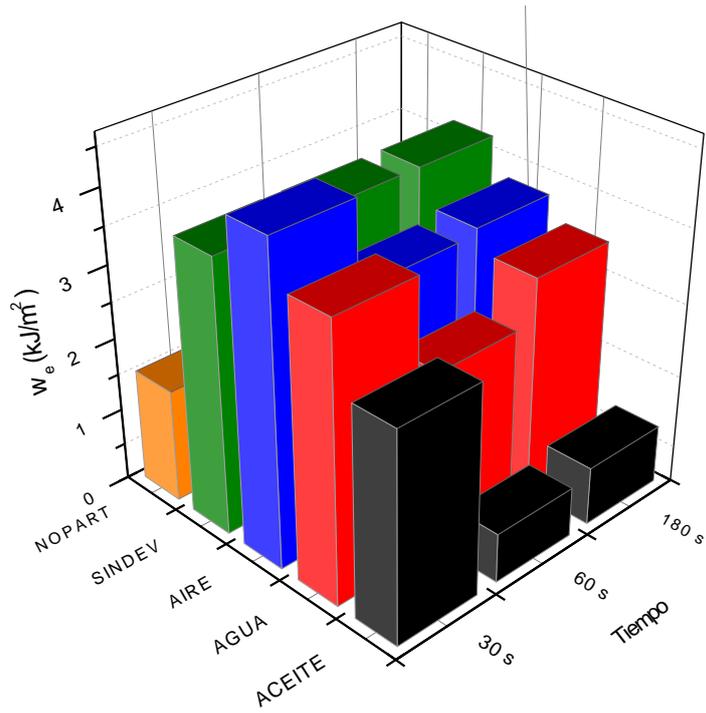


Figura 4.28. Comparación gráfica del Trabajo Esencial de Fractura de los materiales ensayados.

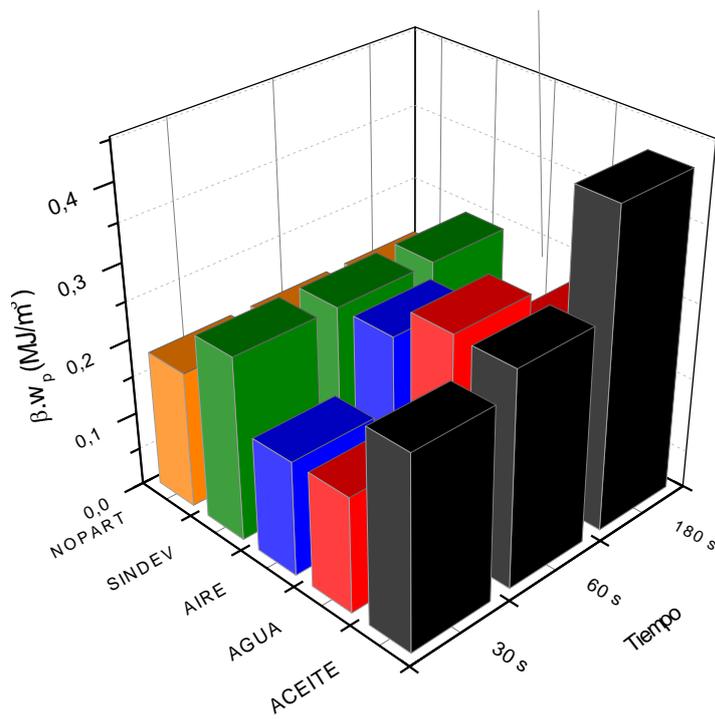


Figura 4.29. Comparación gráfica del Trabajo No Esencial de Fractura de los materiales ensayados.

Tabla 4.6. Valores obtenidos del Trabajo Esencial (w_e) y No Esencial de Fractura ($\beta \cdot w_p$) para los materiales estudiados.

Material	w_e (kJ/m ²)	$\beta \cdot w_p$ (MJ/m ³)	Grado de Devulcanización (%)
ACE30s	2,9 ± 0,4	0,26 ± 0,03	6,04 ± 3,76
ACE60s	0,7 ± 0,8	0,29 ± 0,05	5,75 ± 2,81
ACE180s	0,8 ± 1,3	0,42 ± 0,13	-
AGU30s	3,8 ± 0,3	0,15 ± 0,02	5,86 ± 0,57
AGU60s	2,4 ± 1,0	0,29 ± 0,07	13,60 ± 1,12
AGU180s	3,0 ± 0,3	0,22 ± 0,02	9,07 ± 0,63
AIR30s	4,3 ± 0,7	0,15 ± 0,05	20,04 ± 6,53
AIR60s	3,2 ± 1,2	0,25 ± 0,09	14,87 ± 2,13
AIR180s	3,3 ± 0,6	0,14 ± 0,04	3,93 ± 0,20
SINDEV	3,7 ± 0,5	0,24 ± 0,04	-
NOPART	1,6 ± 0,2	0,18 ± 0,02	-

Como se mencionó en el Capítulo 3, el Trabajo Esencial de Fractura indica el trabajo necesario para la creación de nueva superficie en el proceso de fractura relacionándose con la iniciación de esta. Se puede observar que, en los materiales con partículas GTR devulcanizadas, para los 3 tiempos evaluados el parámetro w_e es mayor a los 30 segundos. Además, entre los diferentes solventes se reporta el máximo valor en aquellos materiales con partículas devulcanizadas en aire, lo que podría relacionarse a su vez con el mayor grado de devulcanización. Con respecto al material con partículas sin devulcanizar (SINDEV), el mismo presenta el menor valor, siendo este similar al obtenido para el material ACE180S. Comparando con las muestras de material sin partículas (NOPART), la mayoría presenta valores superiores de este parámetro, indicando que el agregado de partículas GTR proporciona una mejora en la resistencia a la iniciación de fisuras. Distinto es el caso para las muestras de los materiales ACE60S y ACE180S, donde w_e disminuye considerablemente, como también el grado de devulcanización.

Por otro lado, $\beta.w_p$ se relaciona con la deformación plástica en el proceso de fractura e indica el trabajo necesario para propagar una fisura hasta la fractura. Se observa que la propagación consume mucha más energía en el material ACE180S que en los demás. También se puede resaltar que, a los 30 segundos, el parámetro $\beta.w_p$ es menor para todos los solventes. De esta forma se observa que el comportamiento asociado a ambos parámetros sigue una tendencia inversa, siendo que, al incrementarse la resistencia a la iniciación disminuye la resistencia a la propagación de fisuras. Puede pensarse entonces que los materiales obtenidos tienden a exhibir un mejor comportamiento ante la fractura por sobre el otro, como se evidenció en trabajos anteriores con materiales similares [105].

Considerando el grado de devulcanización alcanzado en los materiales, se observó que tanto para los materiales con partículas GTR devulcanizadas en aceite y en aire, presentan un valor máximo del parámetro w_e al alcanzar el mayor grado de devulcanización. Para el caso de las partículas GTR devulcanizadas en agua, esta relación es opuesta, beneficiando al material con menor grado de devulcanización. Por otro lado, si bien el parámetro $\beta.w_p$ no exhibe una tendencia clara, mantiene la relación mencionada en párrafos anteriores con respecto a su contraparte w_e .

4.2.4 Evaluación de la influencia de las variables de devulcanización de GTR

Con el fin de identificar la influencia de las variables de devulcanización de las partículas de GTR en el desempeño mecánico de los materiales ternarios obtenidos, y determinar si sus efectos son significativos, se utilizó un formalismo estadístico vinculado al diseño factorial de experimentos. Este tipo de diseño permite estudiar los efectos de varios factores sobre una respuesta de un sistema, además de las interacciones entre dichos factores. En este caso, al haber realizado las pruebas variando tanto el tiempo de permanencia en el microondas de las partículas GTR como el medio solvente donde se colocaron, ambos factores en tres niveles, se puede hablar de un diseño factorial completo de 2 factores con 3 niveles c/u.

Una metodología óptima de estudio de efectos en este caso resulta ser el análisis de varianzas, o bien, ANOVA, en donde se evalúa la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores. Este método debe contar con una variable de respuesta continua y al menos un factor

categorico con dos o más niveles, además de datos de poblaciones que sigan una distribución aproximadamente normal con varianzas iguales entre los niveles de factores. No obstante, los procedimientos de ANOVA pueden aplicarse incluso cuando se viola el supuesto de normalidad, a menos que una o más de las distribuciones sean muy asimétricas o si las varianzas son bastante diferentes [106, 107].

El procedimiento ANOVA y la metodología de cálculo general se detalla en el Anexo (Apéndice 4). Para implementar su análisis se utilizó el software de control estadístico MiniTab. Se optó por evaluar la influencia de los factores mencionados sobre las propiedades mecánicas, haciendo énfasis en las obtenidas por medio de los ensayos convencionales a la tracción. Esto se debe a que las propiedades evaluadas a la tracción fueron obtenidas por cada probeta ensayada, permitiendo así que existan réplicas realizadas por cada propiedad. Distinto fue el caso de los ensayos a la fractura del material, donde los parámetros obtenidos fueron calculados del total de probetas ensayadas por cada tipo de material, sin dar posibilidad a replica. Por esta razón, el análisis ANOVA fue llevado a cabo en profundidad para las propiedades inherentes a la tracción, mientras que para la fractura se hizo un estudio gráfico acotado. En el Anexo (Apéndice 4) se adjuntan las planillas de los análisis efectuados. En la Figura 4.30 y 4.31 se presentan los gráficos de efectos principales y de interacciones de las propiedades estudiadas.

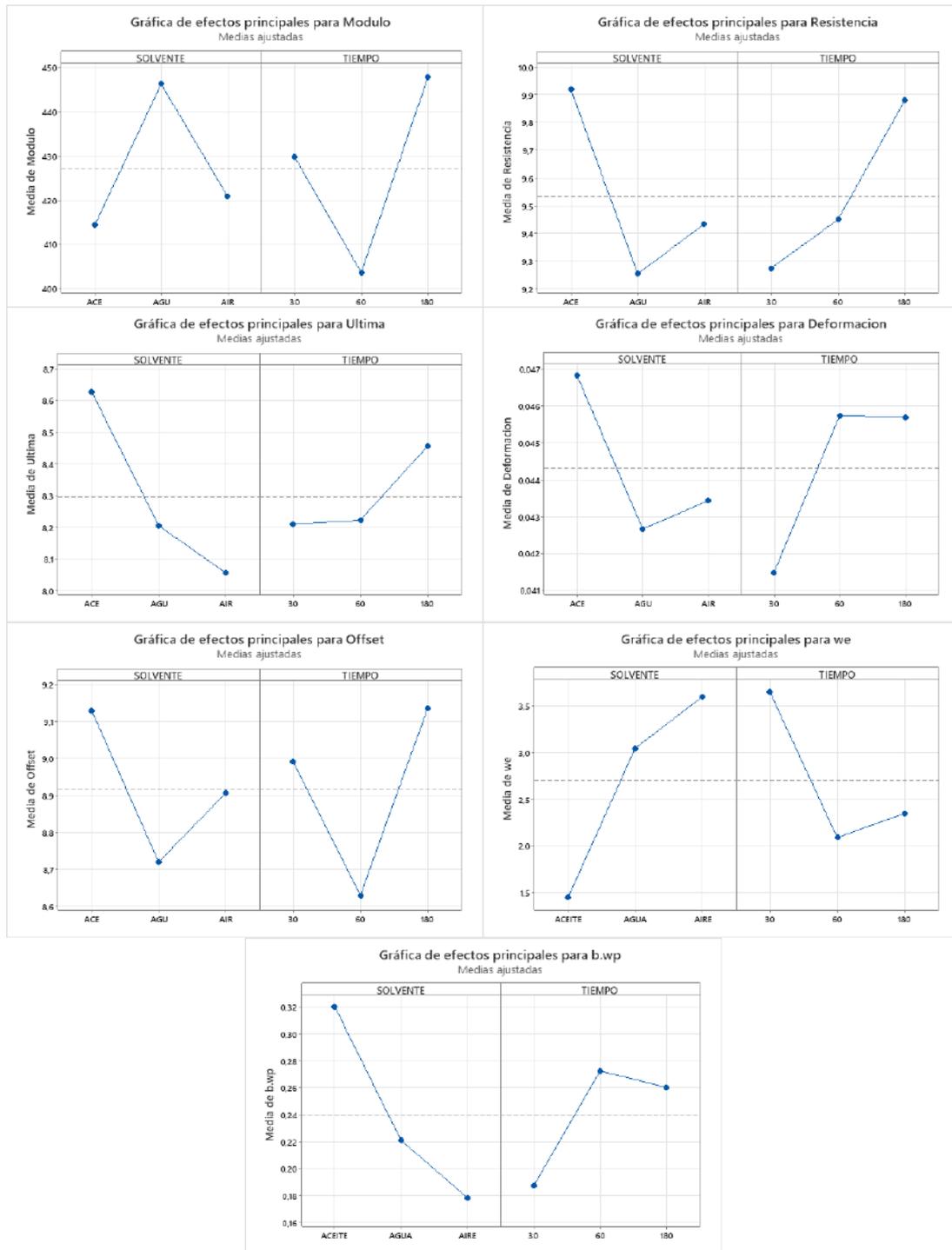


Figura 4.30. Gráficos de efectos principales de las propiedades evaluadas en el ensayo Convencional a la Tracción (Módulo de Elasticidad Aparente, Resistencia a la Fluencia, Tensión Última, Deformación a la Rotura y Tensión de Fluencia por Criterio de Offset) y del ensayo de Fractura (Trabajo Esencial y No Esencial a la Fractura).

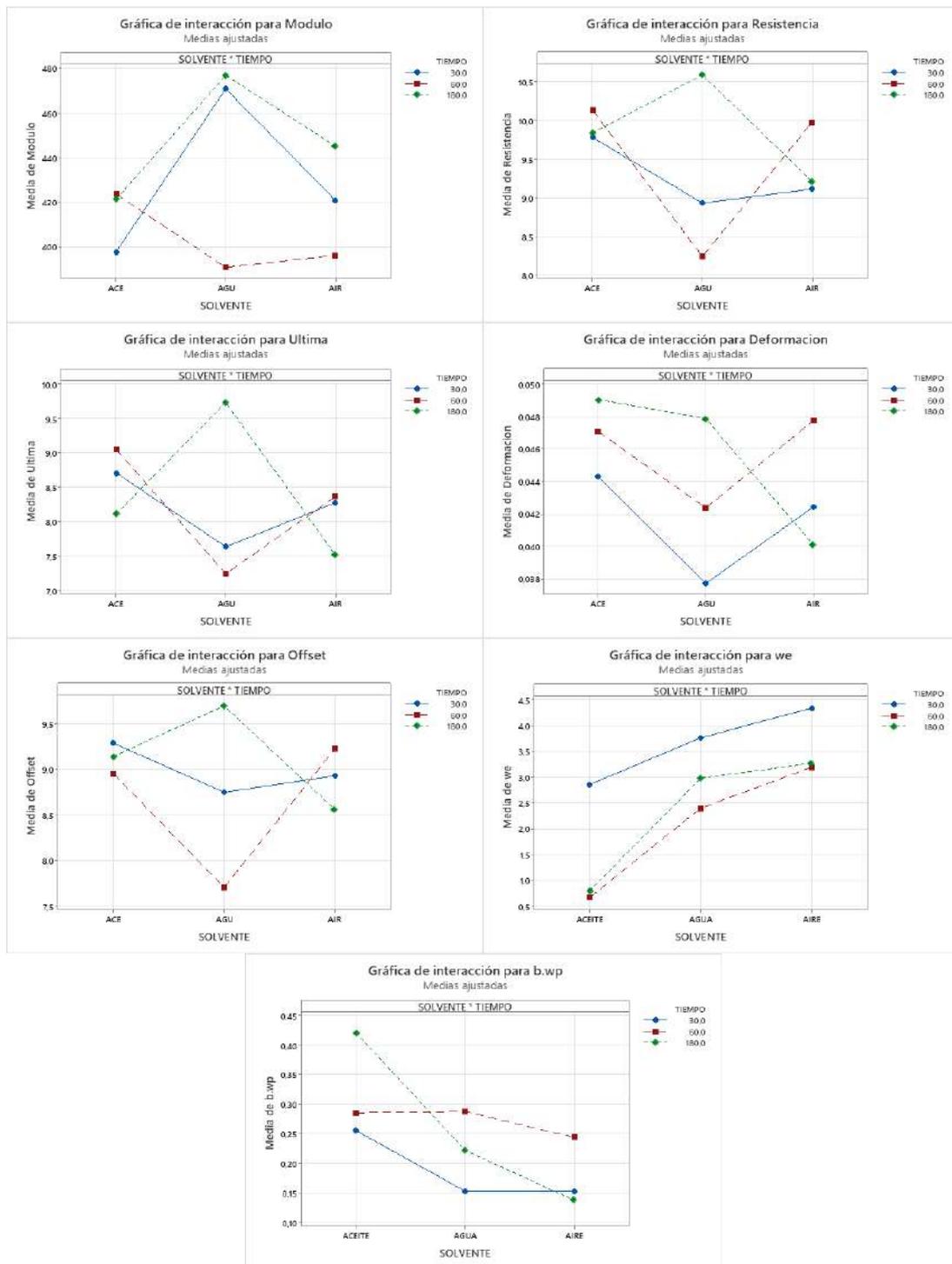


Figura 4.31. Gráfico de interacción de efectos de las propiedades evaluadas en el ensayo Convencional a la Tracción (Módulo de Elasticidad Aparente, Resistencia a la Fluencia, Tensión Última, Deformación a la Rotura y Tensión de Fluencia por Criterio de Offset) y del ensayo de Fractura (Trabajo Esencial y No Esencial a la Fractura).

En la Tabla 4.7 se muestran las observaciones más relevantes del análisis ANOVA. Se observó que ambos factores, el tiempo y el medio solvente, presentan efectos sobre el

desempeño mecánico, siendo en su mayoría significativos. Hay evidencia que indica que no habría una tendencia predominante de uno de los factores por sobre el otro, a excepción de los casos del Módulo de Elasticidad o la Tensión Última. Sin embargo, el mayor efecto se ve asociado principalmente en la interacción de ambos factores. Para la mayoría de las propiedades mecánicas a la tracción, la combinación de ambos factores repercute en mayor medida por sobre los efectos separados de ambos. Solo para la determinación del Módulo de Elasticidad, la interacción tuvo efectos inferiores respecto al factor del tiempo de estadía. Estas observaciones son extrapolables a los parámetros de fractura, donde se evidenció también que la interacción de ambos factores tiene una mayor repercusión sobre el Trabajo No Esencial. Sin embargo, para el caso del parámetro de Trabajo Esencial, la interacción deja de ser significativa, y los factores influyen de forma individual.

Tabla 4.7. Efecto de las variables de devulcanización de GTR sobre las propiedades mecánicas de los materiales ternarios

Propiedad / Parámetro	Efecto del tiempo de estadía en microondas	Efecto del medio solvente	Efecto de la interacción de ambos factores
Módulo de elasticidad	Significativo de mayor grado	Significativo de menor grado	Existe interacción significativa inferior
Resistencia a la fluencia	Significativo de menor grado	Significativo de menor grado	Existe interacción significativa superior
Tensión última	No significativo	Significativo de menor grado	Existe interacción significativa superior
Deformación a la rotura	Significativo de menor grado	Significativo de menor grado	Existe interacción significativa superior
Fluencia por criterio Offset	Significativo de menor grado	Significativo de menor grado	Existe interacción significativa superior
Trabajo Esencial a la Fractura	Evidencia de efecto significativo	Evidencia de efecto significativo	Evidencia de baja interacción
Trabajo No Esencial a la Fractura	Evidencia de efecto significativo	Evidencia de efecto significativo	Existe interacción significativa

4.3 Discusión de resultados

A partir de los resultados obtenidos se clarificaron ciertas cuestiones vinculadas a la aplicación de la metodología de devulcanización de GTR, y su eficiencia para mejorar la tenacidad de materiales ternarios basados en poliolefinas.

En primer lugar, la implementación del microondas y el sistema de agitación permitieron llevar a cabo la devulcanización de partículas GTR. Los medios solventes, principalmente el agua, no brindaron la uniformidad en el calentamiento esperada. Si bien las temperaturas alcanzadas en ambos, especialmente en aceite, fueron lo suficientemente elevadas para conseguir la escisión de los enlaces de entrecruzamiento de las cadenas, en las muestras sin solvente el porcentaje de devulcanización fue mayor. Se pudo constatar que el aire resultó ser un medio más eficiente para la devulcanización de las partículas de GTR. Por otro lado, al aumentar el tiempo de permanencia por encima del minuto se obtuvieron resultados desfavorables de devulcanización. Este fenómeno puede ser atribuido a un proceso de revulcanización que las partículas experimenten, o al comienzo de la degradación de las partículas, como se pudo ver para las muestras AIR180S (ver Figura 4.10). En resumen, se concluyó que el proceso resultó ser más efectivo para tiempos cercanos al minuto de residencia, y sin la necesidad de utilizar solventes como medios de agitación.

En segundo lugar, el procesamiento de los materiales ternarios utilizando estas partículas GTR devulcanizadas arrojó observaciones interesantes que pudieron ser contrastadas con los casos donde las partículas no estaban modificadas y con el material sin ellas.

En la caracterización térmica no se observaron diferencias en cuanto a las fases presentes en los materiales: se corroboró en los termogramas los picos de fusión de las fases de LLDPE y PP, ubicados a temperaturas semejantes y, con anchos similares entre sí. Sin embargo, se observaron diferencias en el porcentaje de cristalinidad (con valores entre 38 y 41 % para el PP, y entre 38 y 40% para el LLDPE). En los materiales sin partículas (NOPART) y con partículas sin devulcanizar (SINDEV) se observó durante el primer calentamiento que la cristalinidad de LLDPE fue superior a la del PP, observándose lo contrario para los materiales con GTR devulcanizado. No se puede determinar si existe una tendencia en cuanto a la cristalinidad de la fase LLDPE en

función del grado de devulcanización. Sin embargo, la fase cristalina del PP para los materiales con partículas GTR devulcanizadas en aire y en aceite se incrementó al aumentar el porcentaje de devulcanización. Por lo cual, el tratamiento de devulcanización podría afectar de forma tal que las partículas de GTR devulcanizadas actúen como sitios nucleantes para la cristalización de la fase α del PP isotáctico por sobre la fase LLDPE.

Del análisis de los resultados de tracción uniaxial, resulta evidente que el agregado de partículas GTR disminuye las propiedades mecánicas en comparación con el material sin GTR. Este es un resultado esperable al agregar partículas elastoméricas a una matriz termoplástica [21]. Sin embargo, se observó que cuando las partículas GTR están devulcanizadas, el desempeño del material ternario mejora en comparación con su contraparte con GTR sin devulcanizar. Tales fueron los casos del ACE60S, AGU180S y AIR60S. Estos materiales presentaron un mayor porcentaje de cristalinidad tanto de LLDPE como de PP en comparación con el SINDEV. Los cristales presentes le brindan al material una resistencia superior ante esfuerzos aplicados de tracción uniaxial. En consecuencia, estos materiales exhiben un mejor desempeño, pero siempre por debajo del mismo material sin GTR. En este sentido, se puede plantear una influencia conjunta de los factores del tiempo de estadía y el tipo de medio solvente utilizados para conseguir las mejores propiedades mecánicas, siendo que una combinación apropiada de ambos puede influir en la interacción adecuada de las partículas GTR con la matriz LLDPE/PP, y, por ende, beneficiar al material en términos de desempeño mecánico.

Respecto a la tenacidad de los materiales, el agregado de partículas elastoméricas promovió una mejora por sobre el material sin partículas de caucho. Esto cumplió con los objetivos buscados para perfeccionar la matriz LLDPE/PP con partículas GTR. Los materiales con GTR expuestos a tiempos cortos de estadía en el microondas exhibieron valores más altos del parámetro w_e indicando una buena resistencia a la iniciación de la fractura, y en particular aquellos con GTR devulcanizado en medio sin solvente. Por otro lado, materiales con GTR devulcanizado en medio aceite presentaron elevados valores del parámetro $\beta \cdot w_p$, es decir, elevada resistencia a la propagación de fisuras. Es posible que la devulcanización alcanzada por las partículas de GTR en aire, como también a cortos tiempos en los solventes agua y aceite, permitiera una mayor interacción con la matriz termoplástica de LLDPE/PP, promoviendo una resistencia

superior a la formación de grietas y fisuras. También se observó que en los materiales con una mayor cristalinidad de PP, como por ejemplo los obtenidos con GTR expuestos al microondas en aceite, aumenta la resistencia a la propagación de grietas. Esto puede deberse al efecto que estén teniendo las partículas de GTR, logrando así que se incremente la interacción entre ambos y que se facilite la aparición de nuevos mecanismos de deformación y disipación de energía. Un efecto similar fue reportado en bibliografía, en casos donde el agregado de partículas elastoméricas favorecen la disipación de energía en el material ante esfuerzos que inciten a la propagación de fisuras [108-110]. A su vez, el grado de devulcanización alcanzado de los materiales influyó principalmente sobre el w_e , siendo que, para partículas GTR expuestas en aceite y aire, al incrementar el grado de devulcanización también lo hace dicho parámetro; mientras que, en el caso del agua la relación es opuesta. Se puede concluir entonces que dependiendo del parámetro de fractura que se busque mejorar, se puede usar algún medio solvente o tiempo específico para devulcanizar el GTR con la finalidad de mejorar el desempeño de resistencia ante la fisuración en término del w_e , o bien, se puede aplicar una combinación entre ambos factores (solvente y tiempo) para aumentar la resistencia a la propagación de fisuras, indicada por el parámetro $\beta.w_p$.

4.4 Reproducibilidad económica

Dados los resultados obtenidos y la posibilidad de modificar las variables de devulcanización en microondas, se puede esperar a futuro evaluar nuevas alternativas de conformado de las placas de material ternario. Bajo esta línea de pensamiento se planteó la necesidad de reproducir los ensayos y así ampliar el estudio en nuevos aspectos relacionados con las condiciones de devulcanización de las partículas de GTR o bien, de los factores de procesamiento para la obtención de nuevos materiales ternarios con propiedades superiores. De este modo resulta necesario definir y presentar un panorama resumido que permita establecer los costos necesarios para poder llevar a cabo dichas prácticas experimentales a nivel de investigación y desarrollo.

En la Tabla 4.8 se presentan a modo esquemático los aportes principales considerados para lograr reproducir fehacientemente los ensayos y mecanismos de procesamiento realizados en el transcurso del presente trabajo. Con estos valores estimativos se pretende dar un panorama que ubique cuáles son los costos más importantes para tener

en cuenta al momento de seguir investigando estos materiales ternarios. Los precios listados fueron consultados en su mayoría en junio de 2022 (conversión oficial: 1 USD a 120,98 ARS), por lo cual deben considerarse los cambios inflacionarios correspondientes al momento de leerse la tabla. Se debe aclarar además que no se contemplan precios de equipos de procesamiento, tales como mezcladoras de laboratorio y prensas hidráulicas. Dichos costos adicionales deberán ser considerados aparte ya sea en inversión de equipamiento pesado, o en su defecto, de alquiler del equipo de procesamiento.

Tabla 4.8. Listado de costos y precios vinculados al desarrollo experimental.

Insumo	Proveedor de referencia	Características / Observaciones	Precio estimado / consultado
Materia prima			
PP vírgen	Entec ⁽¹⁾	Homopolímero	2,65 USD + IVA / kg
		Copolímero	6 USD + IVA / kg
	Plaswag ⁽²⁾	Homopolímero	2,64 USD+ IVA / kg
Copolímero		2,76 USD + IVA / kg	
Al azar		2,81 USD + IVA / kg	
LLDPE vírgen	Entec ⁽¹⁾	--	3,02 USD + IVA / kg
	Plaswag ⁽²⁾	--	3,07 USD+ IVA / kg
PP reciclado	Ecotecnica ⁽³⁾	--	288 ARS + IVA / kg
	Rexiplast ⁽⁴⁾	Color negro	205 ARS + IVA / kg
		Color gris	230 ARS + IVA / kg
LLDPE reciclado	Rexiplast ⁽⁴⁾	Color negro	205 ARS + IVA / kg
GTR	Reciclados de caucho S.A. ⁽⁵⁾	Tamaño: 0,1 a 0,9 mm	300 ARS / kg
	Ecogreen ⁽⁶⁾	Tamaño: 2 a 5 mm	160 ARS + IVA / kg
	Regomax ⁽⁷⁾	Tamaño: 0,1 a 0,7 mm	50 ARS + IVA / kg
Solventes			
Acetona	Marbe ⁽⁸⁾	Acetona Puro 1 Lt SINTORGAN	2.044,90 ARS
Tolueno	Marbe ⁽⁹⁾	Tolueno p.a. A.C.S. 1 Lt SINTORGAN	2.359,50 ARS
Aceite de ricino	Eiffel S.A. ⁽¹⁰⁾	Aceite Ricino 10L Puro	13.500 ARS
Equipos adicionales			
Equipamiento Soxhlet	MXBAOHENG ⁽¹¹⁾	Capacidad: 50 mL	109 a 115 USD

Insumo	Proveedor de referencia	Características / Observaciones	Precio estimado / consultado
Manto Calefactor	Labdiscount ⁽¹²⁾	Arcano Mcr para Balón 500mL	17.815 ARS
Microondas eléctrico	BGH ⁽¹³⁾	Potencia: 900 W	46.000 ARS
Motor agitador	AIBOTE ⁽¹⁴⁾	--	240 USD
	Faithful ⁽¹⁵⁾	--	845,30 USD + IVA
Varilla de teflón ⁽¹⁶⁾	--	Material Teflón	3330 ARS
		Trabajo de torneria	13.000 ARS

(1) Sitio de consulta: <https://www.entecpolymers.com.ar/contact>

(2) Sitio de consulta: <https://www.plaswag.com.ar/>

(3) Sitio de consulta: <https://www.ecotecnicadelpilar.com.ar/contacto-2/>

(4) Sitio de consulta: <https://rexiplast.com.ar/#contacto>

(5) Sitio de consulta: <https://recicladosedcaucho.com/>

(6) Sitio de consulta: <https://ecogreenequipment.com/es/output/rubber-powder/>

(7) Sitio de consulta: <https://regomax.com/>

(8) Sitio de consulta: <https://www.marbequimica.com.ar/catalogo/productos-quimicos/sedronar/acetona-puro-1-lt/>

(9) Sitio de consulta: <https://www.marbequimica.com.ar/catalogo/productos-quimicos/organicos/tolueno-p-a-a-c-s-1-lt/>

(10) Sitio de consulta: <https://www.eiffelquimica.com/>

(11) Sitios de consulta: <https://www.amazon.com/-/es/MXBAOHENG-extractor-soxhlet-condensador-laboratorio/dp/B08ZXRC3ZH?th=1>

<https://www.amazon.com/-/es/MXBAOHENG-Extractor-Extracci%C3%B3n-condensador-extracci%C3%B3n/dp/B08HQ4BD5P>

(12) Sitio de consulta: <https://www.labdiscount.com.ar/MLA-868695840-manto-calefactor-arcano-mcr-para-balon-500-ml- JM>

(13) Sitio de consulta: <https://bgh.com.ar/bgh-quick-chef/microondas-digital/>

(14) Sitio de consulta: https://www.alibaba.com/product-detail/40L-Laboratory-Using-High-Viscosity-Liquid_1600100079746.html

(15) Sitio de consulta: <https://www.onelab.com.ar/agitador-a-varilla-analogico-con-doble-paleta-capacidad-20-lts-velocidad-variable-100-2500-rpm>

(16) Precios consultados durante el período de junio 2021. Considerar cambio inflacionario.

5. Conclusiones

5. Conclusiones generales

Durante el desarrollo del presente trabajo se pudieron alcanzar los objetivos planteados. Se logró poner a punto la técnica de devulcanización por microondas y obtener partículas de GTR devulcanizadas, infiriéndoles así una mayor interacción con una matriz polimérica LLDPE/PP. De este modo se pudieron procesar placas de material ternario LLDPE/PP/GTR que fueron evaluadas mediante ensayos de caracterización térmica, mecánica y de fractura para corroborar y estudiar las variaciones en sus propiedades.

Se observó que variando el tipo de medio solvente y el tiempo de estadía de las partículas GTR en el microondas se modifica el porcentaje de devulcanización obtenido. Se observó que las partículas que fueron expuestas a tiempos cortos de 30 y 60 segundos sin solvente presentaron mayor grado de devulcanización, y se verificó mediante la Teoría de Horikx que para estos casos el proceso fue efectivo al romper únicamente las uniones de entrecruzamiento generadas por los puentes de azufre.

Se pudieron procesar placas de material ternario LLDPE/PP/GTR utilizando las distintas muestras de partículas GTR devulcanizadas mediante el uso de una prensa hidráulica, y se realizaron los ensayos de caracterización correspondientes, contrastando con el material ternario con partículas GTR sin devulcanizar y sin partículas.

En cuanto a la caracterización térmica, los materiales no exhibieron diferencias relacionadas al tipo de fase polimérica presente, dado que las temperaturas de fusión de ambas fases PP y LLDPE se ubicaron a temperaturas similares. Los porcentajes de cristalinidad de ambas fases se mantuvieron en el orden de 38 y 41 % para el PP, y entre 38 y 40% para el LLDPE, exhibiendo un incremento de fase cristalina de PP por sobre LLDPE en los materiales ternarios con GTR devulcanizado, a diferencia de los materiales SINDEV y NOPART, siendo esto una indicación de mayor interacción de las partículas devulcanizadas con la matriz termoplástica.

Respecto al comportamiento mecánico a la tracción, los materiales ternarios con GTR exhibieron una disminución general de sus propiedades respecto a la matriz LLDPE/PP, de acuerdo con lo esperado para partículas elastoméricas con baja adhesión a una matriz termoplástica. Sin embargo, para los materiales con partículas GTR devulcanizadas a 60 segundos en aceite y aire, y a 180 segundos en agua, se pudieron constatar mejorías

respecto al material ternario con GTR sin devulcanizar, probablemente asociado a una mayor interacción entre las fases.

Por otro lado, al evaluar su comportamiento a la fractura se pudo observar que el agregado de partículas GTR al material ternario incrementó notoriamente su resistencia a la iniciación de la fractura, en especial en los casos donde las partículas GTR fueron expuestas a tiempos cortos de 30 segundos y cuando no presentaban medio solvente durante el proceso de devulcanización. Además, en los materiales con GTR devulcanizado en aceite se evidenció una considerable mejora en la resistencia al avance de grietas durante su propagación.

Se pudo constatar que tanto el tiempo de estadía en el microondas como el medio solvente tienen influencias significativas sobre el desempeño de las partículas GTR en el material ternario. Ambos factores pueden afectar tanto de forma individual como en conjunto las propiedades finales de los materiales obtenidos, y su variación en el proceso de devulcanización es clave para poder mejorar la interacción de estas partículas de caucho con el sistema LLDPE/PP. No obstante, si bien los resultados muestran una posible mejoría del material en cuanto al desempeño mecánico, se necesita una investigación más exhaustiva y una proyección económica más detallada para poder llevar a cabo el procesamiento a escala industrial de estos materiales ternarios como materia prima de productos de fabricación. Es por esto que se debe seguir estudiando a escala laboratorio el efecto de las partículas GTR devulcanizadas y cómo incrementar la interacción de éstas con los polímeros reciclados, para alcanzar el objetivo final: obtener un material ternario de alta prestación partiendo únicamente de materiales de desecho.

5.1 Trabajo a futuro

Para continuar con el desarrollo e investigación de técnicas de devulcanización de partículas GTR para su integración en matrices poliméricas LLDPE/PP se propone lo siguiente:

- Evaluar nuevas metodologías de agitación que permitan mejorar el calentamiento de las partículas GTR dentro de los solventes de agua y aceite al momento de realizar el proceso de devulcanización en microondas.

-
- Seleccionar nuevos medios solventes que beneficien el calentamiento de las partículas GTR y que resulten ser no dañinos con el ambiente luego de su uso.
 - Seleccionar nuevos tiempos de estadía en microondas, entre 30 y 180 segundos, para las partículas GTR sin solventes y evaluar la eficiencia de devulcanización.
 - Evaluar y desarrollar nuevas metodologías de caracterización del grado de devulcanización para partículas GTR de tamaño pequeño (300 – 500 μm).
 - Modificar e implementar un método de procesamiento de material ternario LLDPE/PP/GTR que permita una mejor homogeneidad de material, por ejemplo, mediante la utilización de inyectoras.
 - Evaluar y caracterizar a los materiales ternarios utilizando técnicas de visualización de microscopias ópticas, o de barrido tipo SEM para conocer su microestructura.
 - Realizar nuevos ensayos de caracterización mecánica y de fractura, entre otros, que contemplen otras características o comportamientos del material ante diferentes tipos de sollicitaciones o condiciones de operación.
 - Procesar materiales ternarios utilizando LLDPE y PP de materiales reciclados y contrastar los resultados aquí expuestos por los que se obtendrían en caso de efectivamente usar material previamente desechado.

6. Anexos

6. Anexos

Apéndice 1: Devulcanización

En la Tabla 6.1 se presentan los valores registrados de rendimiento de los lavados en Soxhlet de las muestras de partículas de GTR después del proceso de devulcanización en microondas, y de partículas de GTR sin devulcanizar.

Tabla 6.1. Valores de rendimiento de lavado por Soxhlet de las partículas GTR.

Muestra	Nro. de lavado	Peso del sobre (g)	Peso de las partículas (g)	Peso posterior al lavado (g)	Rendimiento del lavado (%)	Tiempo de reposo antes del lavado ⁽¹⁾
ACE30S	1	3,0836	22,2135	6,8548	69,14 ± 0,02	3 días
ACE30S	2	3,0535	18,9318	5,8247	69,23 ± 0,03	5 días
ACE60S	1	3,6735	22,3209	6,8018	69,53 ± 0,02	1 día
ACE60S	2	3,7456	19,0346	5,9468	68,76 ± 0,03	8 días
ACE180S	-	3,2465	39,3102	12,0483	69,35 ± 0,01	1 día
AGU30S	1	3,1376	14,5000	5,1235	64,70 ± 1,80	10 días
AGU30S	2	3,1407	20,6270	7,8495	61,95 ± 0,03	16 días
AGU60S	1	3,4880	15,9250	5,7868	63,66 ± 0,03	10 días
AGU60S	2	3,2721	7,1288	6,8602	3,77 ± 0,06	52 días
AGU180S	1	2,7581	9,0734	4,6244	49,03 ± 0,06	12 días
AGU180S	2	2,7841	7,4226	4,5945	38,10 ± 0,06	52 días
AGU180S	3	3,6975	6,1150	3,8471	37,09 ± 0,08	54 días
AIR30S	1	3,0618	7,1469	6,5523	8,32 ± 0,06	20 días
AIR30S	2	3,5311	6,9252	6,4320	7,12 ± 0,06	27 días
AIR60S	1	3,2914	7,1133	6,3158	11,21 ± 0,06	20 días
AIR60S	2	3,2860	6,4758	6,0415	6,71 ± 0,06	62 días
AIR180S	-	3,7671	7,376	6,8643	6,94 ± 0,06	19 días
SIN DEV.	-	3,3832	6,8074	6,3527	6,68 ± 0,06	-

(1) El tiempo de reposo se considera al lapso transcurrido desde que la muestra fue expuesta al proceso de devulcanización por microondas hasta el instante que fue colocada para su lavado en el Soxhlet.

En la Tabla 6.2 se muestran los valores obtenidos para la determinación de la densidad de las muestras con partículas GTR.

Tabla 6.2. Valores para la determinación de la densidad de las partículas de GTR.

Muestra	Peso en aire de partículas (g)	Peso en metanol (g)	Densidad de las partículas GTR (g/cm ³)	Densidad del metanol (g/cm ³)
SIN DEV.	0,0411	0,0125	1,138 ± 0,011	
ACE30S	0,0451	0,0193	1,385 ± 0,016	
ACE60S	0,0445	0,0130	1,119 ± 0,009	
ACE180S	0,0377	0,0111	1,123 ± 0,011	
AGU30S	0,0392	0,0119	1,137 ± 0,011	0,7921
AGU60S	0,0709	0,0212	1,130 ± 0,006	(A 19 °C)
AGU180S	0,0686	0,0201	1,120 ± 0,006	
AIR30S	0,0592	0,0183	1,147 ± 0,008	
AIR60S	0,1368	0,0412	1,133 ± 0,003	
AIR180S	0,0661	0,0195	1,124 ± 0,007	

En la Tabla 6.3 se muestran los valores obtenidos de las mediciones del ensayo de hinchamiento por tolueno para la caracterización de la devulcanización de las muestras de partículas de GTR.

Tabla 6.3. Datos obtenidos de la caracterización por ensayo de hinchamiento de las muestras devulcanizadas.

Muestra	Tipo de sobre	Peso en seco (g)	Peso en tolueno (g)	Peso seco final (g)	Fración soluble (%)	Grado de hinchamiento (%)	Factor Vr ⁽¹⁾	Grado de entrecruzamiento	% de Devulcanización
SIN DEV.	Vacío	0,6045	1,121	0,5882	-	-	-	-	
	GTR-1	0,9322	4,017	0,9242	0,858	334,646	0,185	12,261	
	GTR-2	0,7039	3,0512	0,7007	0,455	335,450	0,185	12,207	
	GTR-3	0,6964	3,073	0,6958	0,086	341,650	0,182	11,803 ⁽²⁾	
ACE30S	Vacío	0,6216	1,1447	0,6099	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,8106	3,609	0,8065	0,506	347,489	0,177	11,049	9,685
	GTR-2	0,8208	3,473	0,8149	0,719	326,187	0,186	12,414	-1,467 ⁽²⁾
	GTR-3	0,8152	3,5184	0,8123	0,356	333,140	0,183	11,941	2,396
ACE60S	Vacío	0,6143	1,1121	0,6057	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,8130	3,6949	0,8075	0,677	357,573	0,178	11,201	8,4497
	GTR-2	0,8177	3,5603	0,8131	0,563	337,867	0,187	12,432	-1,6175 ⁽²⁾
	GTR-3	0,8090	3,6045	0,8071	0,235	346,599	0,183	11,862	3,0439
ACE180S	Vacío	0,6226	1,1767	0,6167	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,8054	3,5247	0,7985	0,857	341,415	0,185	12,123 ⁽²⁾	0,9113 ⁽²⁾

Muestra	Tipo de sobre	Peso en seco (g)	Peso en tolueno (g)	Peso seco final (g)	Fracción soluble (%)	Grado de hinchamiento (%)	Factor Vr ⁽¹⁾	Grado de entrecruzamiento	% de Devulcanización
ACE180S	GTR-2	0,8063	3,3869	0,8007	0,695	322,992	0,193	13,426	-9,7378 ⁽²⁾
	GTR-3	0,8004	3,3627	0,7919	1,062	324,637	0,192	13,301	-8,7171 ⁽²⁾
AGU30S	Vacío	0,6063	1,1004	0,6022	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,9067	4,0072	0,8993	0,816	345,591	0,181	11,573	5,402
	GTR-2	0,9530	4,3266	0,9436	0,986	358,521	0,175	10,817	11,585 ⁽²⁾
	GTR-3	0,8860	3,9424	0,8811	0,553	347,441	0,180	11,460	6,327
AGU60S	Vacío	0,6250	1,125	0,6205	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,7681	3,5661	0,7629	0,677	367,440	0,173	10,464	14,4739
	GTR-2	0,8081	3,7128	0,8012	0,854	363,405	0,174	10,678	12,7180
	GTR-3	0,8519	3,8589	0,8459	0,704	356,189	0,177	11,080 ⁽²⁾	9,4360
AGU180S	Vacío	0,6188	1,049	0,6158	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,7982	3,6268	0,7928	0,677	357,467	0,178	11,181	8,6065
	GTR-2	0,8463	3,9602	0,8395	0,803	371,733	0,172	10,404	14,9572 ⁽²⁾
	GTR-3	0,7682	3,5042	0,7627	0,716	359,447	0,177	11,068	9,5307

Muestra	Tipo de sobre	Peso en seco (g)	Peso en tolueno (g)	Peso seco final (g)	Fracción soluble (%)	Grado de hinchamiento (%)	Factor Vr ⁽¹⁾	Grado de entrecruzamiento	% de Devulcanización
AIR30S	Vacío	0,6311	1,117	0,6225	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,7452	3,5585	0,7351	1,355	384,084	0,165	9,390	23,248
	GTR-2	0,7550	3,4798	0,7464	1,139	366,211	0,171	10,251	16,215
	GTR-3	0,7432	3,5041	0,7342	1,211	377,268	0,167	9,705	20,677
AIR60S	Vacío	0,6232	1,1368	0,6163	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,7817	3,4812	0,7754	0,806	348,955	0,180	11,441 ⁽²⁾	6,4828 ⁽²⁾
	GTR-2	0,7798	3,6512	0,7741	0,731	371,670	0,171	10,187	16,7302
	GTR-3	0,7600	3,4882	0,7535	0,855	362,933	0,174	10,643	13,0039
AIR180S	Vacío	0,6218	1,098	0,614	-	-	-	-	-
	GTR-1	0,7925	3,394	0,7842	1,047	332,798	0,188	12,688 ⁽²⁾	-3,7055 ⁽²⁾
	GTR-2	0,7524	3,331	0,7449	0,997	347,174	0,182	11,738	4,0601
	GTR-3	0,7874	3,487	0,7807	0,851	346,650	0,182	11,770	3,7932

⁽¹⁾ Para el cálculo del parámetro Vr se adoptó el valor de 0,8674 g/cm³ como densidad del tolueno a la temperatura del ensayo.

⁽²⁾ Los valores experimentales indicados determinaron que las muestras analizadas fueran descartadas para el cálculo final del ensayo.

Apéndice 2: Ensayo convencional de tracción

En las Figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 se muestran los gráficos confeccionados para cada material resultantes de los ensayos de caracterización por tracción uniaxial. En ellos se presentan las curvas obtenidas para aquellas probetas que fueron seleccionadas para la determinación de las propiedades mecánicas en función a los criterios de selección adoptados.

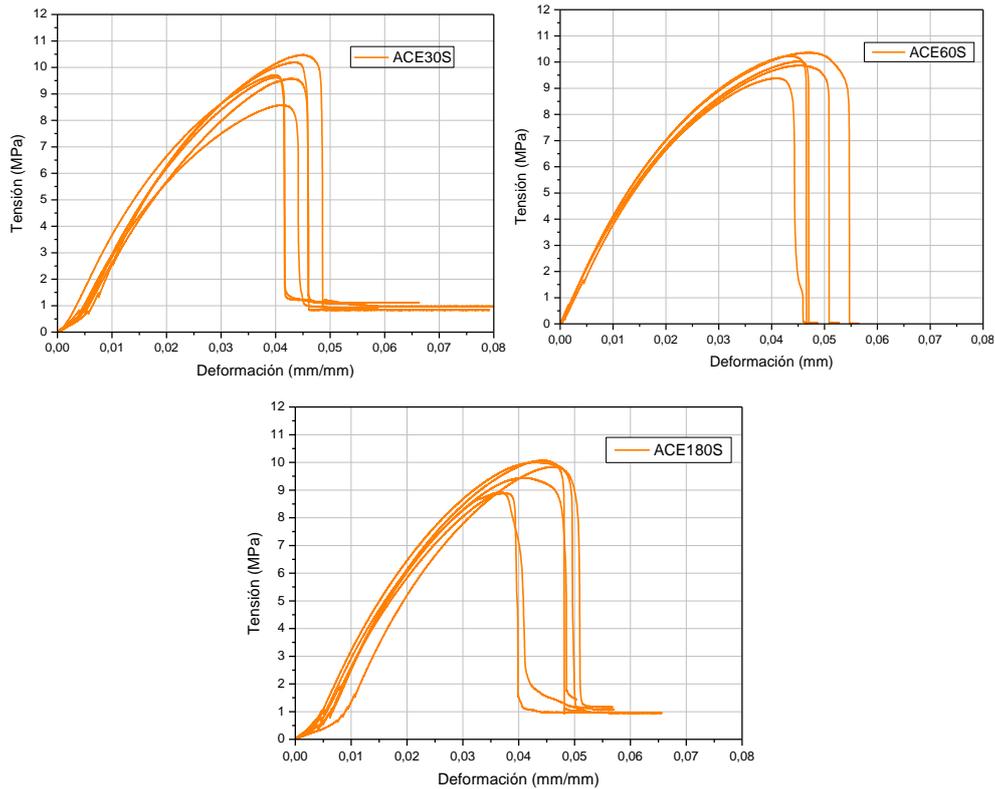
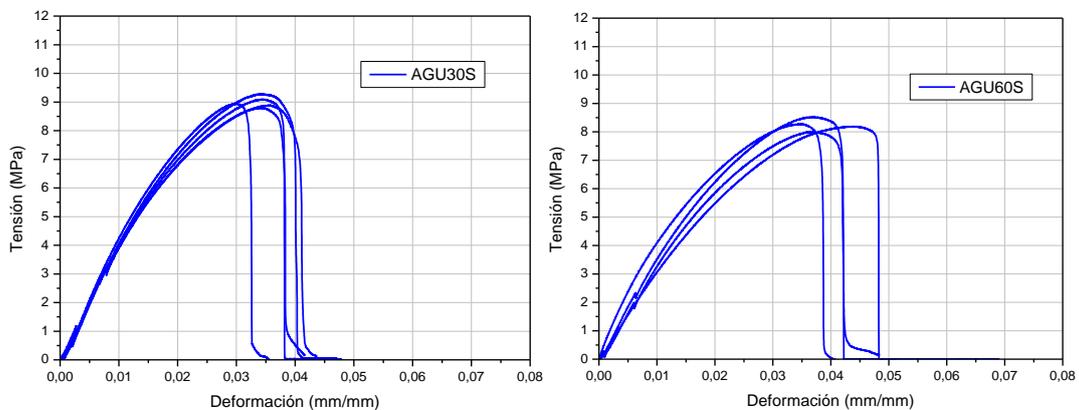


Figura 6.1. Curvas de tensión a la tracción uniaxial en función de la deformación por desplazamiento en materiales ternarios LLDPE/PP/GTR obtenido en solvente aceite.



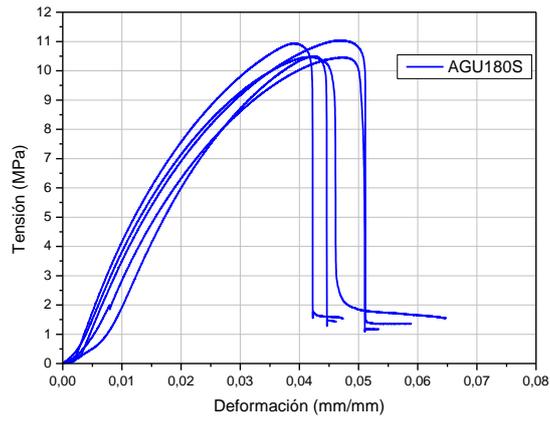


Figura 6.2. Curvas de tensión a la tracción uniaxial en función de la deformación por desplazamiento en materiales ternarios LLDPE/PP/GTR obtenido en solvente agua.

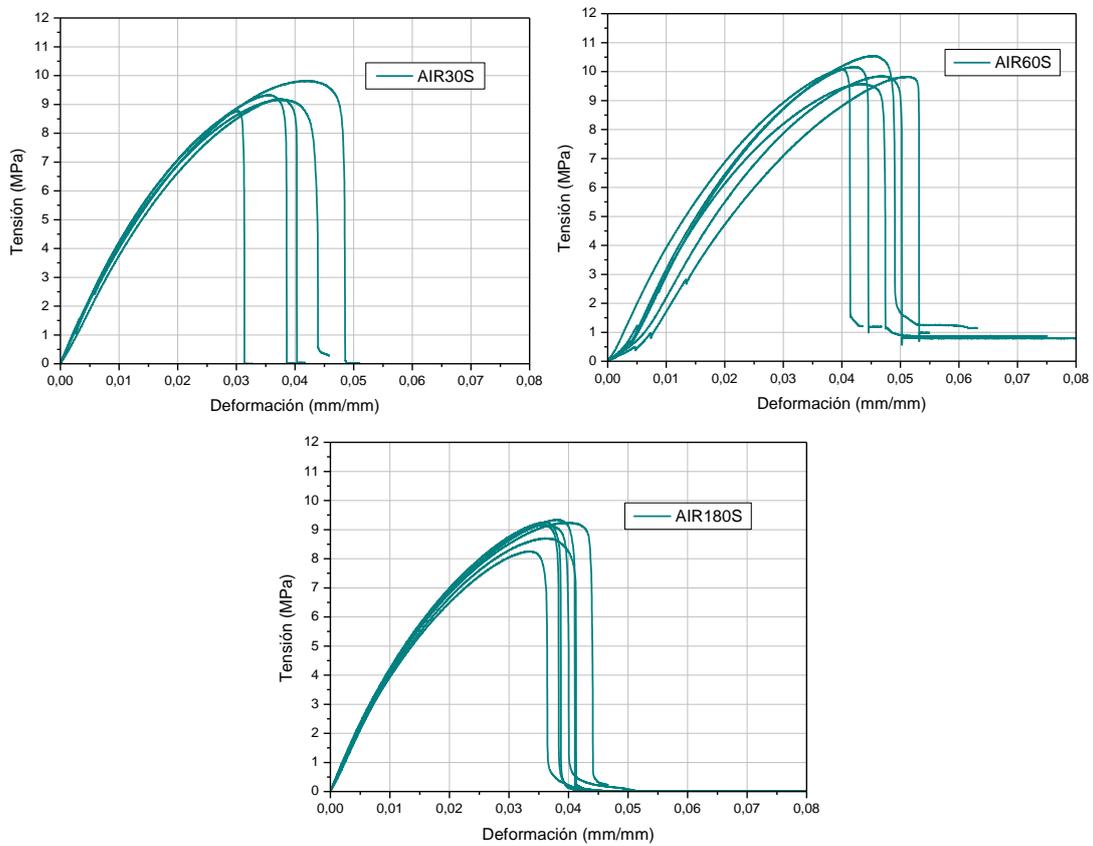


Figura 6.3. Curvas de tensión a la tracción uniaxial en función de la deformación por desplazamiento en materiales ternarios LLDPE/PP/GTR obtenido sin solvente.

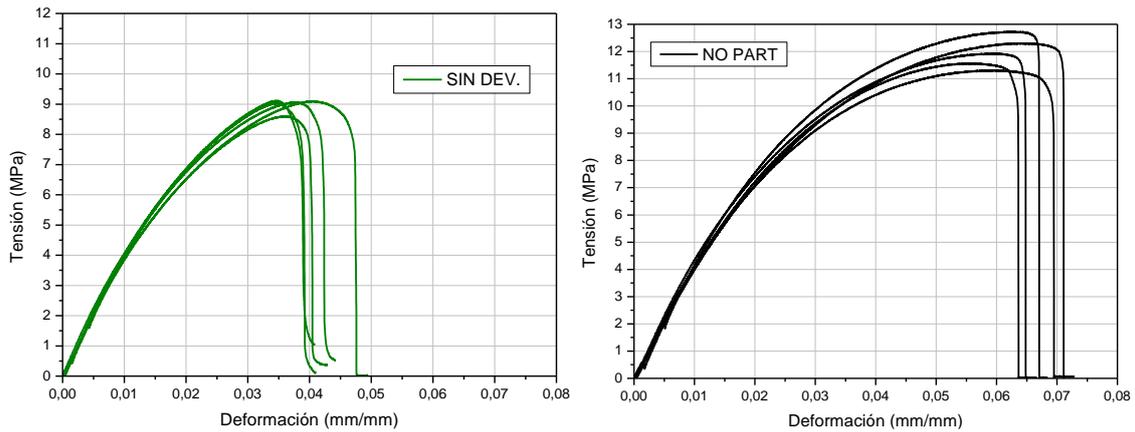


Figura 6.4. Curvas de tensión a la tracción uniaxial en función de la deformación por desplazamiento en el material LLDPE/PP/GTR sin devulcanizar y sin partículas.

Apéndice 3: Caracterización a la fractura

Para todos los materiales ensayados se siguió la siguiente metodología: primero se graficaron las curvas correspondientes a la carga aplicada en función del desplazamiento registrado, y teniendo en cuenta el criterio de semejanza de curvas expresados en el Capítulo 3, se seleccionaron aquellas que se adecuaron a dicho criterio. En la Figura 6.5 se muestra las curvas seleccionadas de las probetas del material ACE30S, a modo de ejemplo.

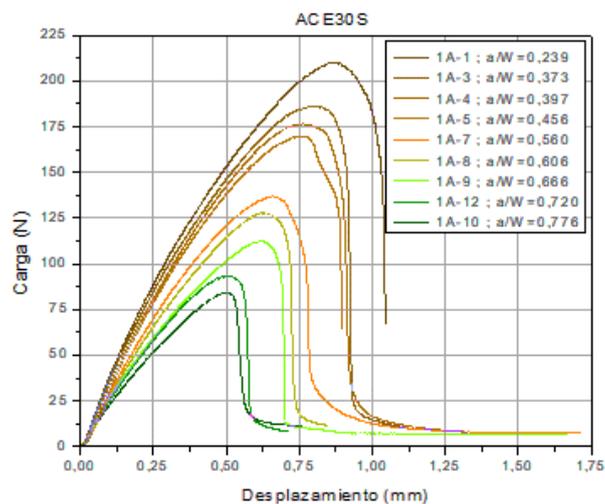


Figura 6.5. Curvas seleccionadas de carga aplicada en función del desplazamiento obtenido del material ACE30S.

Con las curvas seleccionadas se determinó la carga máxima y, en consecuencia, el valor de tensión máxima experimentada por las probetas. Con los valores cálculos se realizó la selección de aquellos que se vieran agrupados dentro del rango de aceptación

adoptado, como se expresa en el Capítulo 3. En la Figura 6.6 se muestra los puntos de tensión máxima obtenidos para las probetas del material ACE30S, junto con las rectas del rango de aceptación.

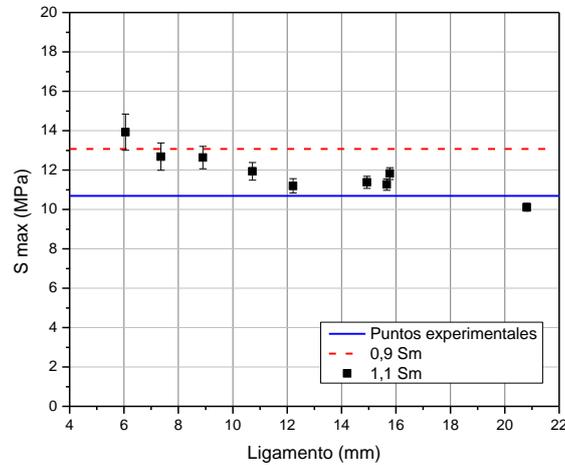


Figura 6.6. Criterio de selección por tensión máxima aplicada en las probetas del material ACE30S.

Por último, con las probetas cuyos valores de tensión máxima cumplieran con el requisito expresado se confeccionó un gráfico con los valores de Trabajo Total de Fractura en función de la longitud del ligamento remanente. De esta forma se realizó un ajuste lineal adecuado al modelo presentado en el Capítulo 3 para determinar los parámetros de interés de fractura. En la Figura 6.7 se muestran los valores experimentales obtenidos para las probetas seleccionadas del material ACE30S junto con el ajuste lineal realizado.

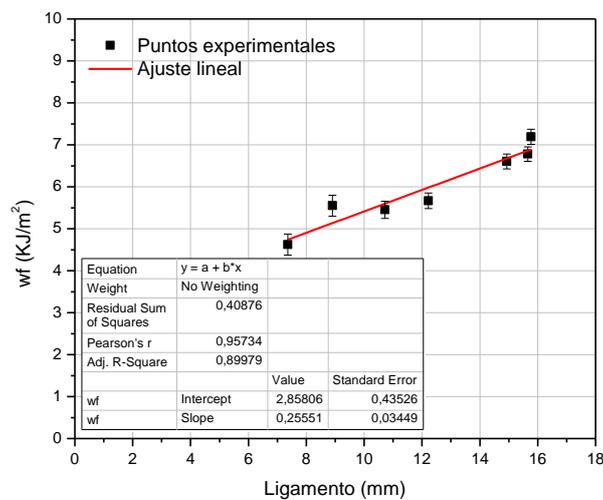


Figura 6.7. Ajuste lineal del modelo EWF para las probetas del material ACE30S.

En la Tabla 6.4 se presentan los valores experimentales obtenidos de las probetas a la fractura de los materiales ternarios utilizados para los cálculos de los parámetros de interés.

Tabla 6.4. Valores experimentales obtenidos de las probetas a la fractura de los materiales ternarios.

Material	Nº	a/W	L (mm)	S _{máx} (MPa)	wf (kJ/m ²)	Nº	a/W	L (mm)	S _{prom} (MPa)	wf (kJ/m ²)
ACE30S	1	0,239	20,81 ± 0,40	10,11 ± 0,19	--	7	0,560	12,22 ± 0,40	11,19 ± 0,37	5,67 ± 0,19
ACE30S	2	0,304	17,04 ± 0,40	Descartada	Descartada	8	0,606	10,72 ± 0,40	11,94 ± 0,45	5,45 ± 0,2
ACE30S	3	0,373	15,77 ± 0,40	11,82 ± 0,3	7,19 ± 0,18	9	0,666	8,9 ± 0,40	12,63 ± 0,57	5,55 ± 0,25
ACE30S	4	0,397	15,66 ± 0,40	11,26 ± 0,29	6,78 ± 0,17	10	0,720	7,36 ± 0,40	12,68 ± 0,69	4,63 ± 0,25
ACE30S	5	0,456	14,93 ± 0,40	11,38 ± 0,3	6,6 ± 0,18	11	0,776	6,05 ± 0,40	13,92 ± 0,92	--
ACE30S	6	0,503	13,43 ± 0,40	Descartada	Descartada					
ACE60S	1	0,250	19,86 ± 0,40	10,37 ± 0,21	6,815 ± 0,137	7	0,556	12,41 ± 0,40	Descartada	Descartada
ACE60S	2	0,313	17,94 ± 0,40	9,82 ± 0,22	5,798 ± 0,129	8	0,579	11,7 ± 0,40	9,44 ± 0,32	3,68 ± 0,13
ACE60S	3	0,345	16,93 ± 0,40	Descartada	Descartada	9	0,651	9,5 ± 0,40	10,85 ± 0,46	4,14 ± 0,17
ACE60S	4	0,390	16,11 ± 0,40	9,35 ± 0,23	4,593 ± 0,114	10	0,716	7,76 ± 0,40	9,25 ± 0,48	2,69 ± 0,14
ACE60S	5	0,483	12,58 ± 0,40	Descartada	Descartada	11	0,768	5,91 ± 0,40	Descartada	Descartada
ACE60S	6	0,494	12,7 ± 0,40	Descartada	Descartada					

Material	N°	a/W	L (mm)	S _{máx} (MPa)	wf (kJ/m ²)	N°	a/W	L (mm)	S _{prom} (MPa)	wf (kJ/m ²)
ACE180S	1	0,237	20,16 ± 0,40	9,07 ± 0,18	--	7	0,546	11 ± 0,40	Descartada	Descartada
ACE180S	2	0,303	16,93 ± 0,40	Descartada	Descartada	8	0,573	11,05 ± 0,40	11,48 ± 0,42	5,81 ± 0,21
ACE180S	3	0,348	16,88 ± 0,40	8,78 ± 0,21	--	9	0,653	8,69 ± 0,40	12,15 ± 0,56	4,83 ± 0,22
ACE180S	4	0,392	14,57 ± 0,40	Descartada	Descartada	10	0,705	7,31 ± 0,40	12,6 ± 0,69	--
ACE180S	5	0,472	13,9 ± 0,40	Descartada	Descartada	11	0,747	6,97 ± 0,40	9,79 ± 0,56	3,38 ± 0,19
ACE180S	6	0,507	12,34 ± 0,40	11,33 ± 0,37	5,57 ± 0,18					
AGU30S	1	0,239	19,9 ± 0,40	10,24 ± 0,21	--	7	0,555	10,84 ± 0,40	10,43 ± 0,38	5,28 ± 0,19
AGU30S	2	0,290	18,46 ± 0,40	9,59 ± 0,21	6,76 ± 0,15	8	0,584	10,89 ± 0,40	Descartada	Descartada
AGU30S	3	0,345	16,23 ± 0,40	9,51 ± 0,23	--	9	0,654	8,62 ± 0,40	12,41 ± 0,58	--
AGU30S	4	0,400	15,6 ± 0,40	Descartada	Descartada	10	0,691	8,12 ± 0,40	11,84 ± 0,58	5,15 ± 0,25
AGU30S	5	0,457	14,74 ± 0,40	Descartada	Descartada	11	0,752	6,69 ± 0,40	12,48 ± 0,75	4,88 ± 0,29
AGU30S	6	0,503	12,74 ± 0,40	10,24 ± 0,32	5,46 ± 0,17					
AGU60S	1	0,255	19,9 ± 0,40	12,43 ± 0,25	--	7	0,588	10,43 ± 0,40	11,66 ± 0,45	5,35 ± 0,21
AGU60S	2	0,310	17,01 ± 0,40	11,08 ± 0,26	7,39 ± 0,17	8	0,610	9,78 ± 0,40	11,86 ± 0,49	5,37 ± 0,22

Material	N°	a/W	L (mm)	S _{máx} (MPa)	wf (kJ/m ²)	N°	a/W	L (mm)	S _{prom} (MPa)	wf (kJ/m ²)
AGU60S	3	0,322	17,01 ± 0,40	Descartada	Descartada	9	0,698	7,29 ± 0,40	10,84 ± 0,59	--
AGU60S	4	0,442	14,16 ± 0,40	10,66 ± 0,3	5,87 ± 0,17	10	0,699	7,59 ± 0,40	13,95 ± 0,73	--
AGU60S	5	0,443	14,78 ± 0,40	11,57 ± 0,31	7,03 ± 0,19	11	0,768	6,19 ± 0,40	Descartada	Descartada
AGU60S	6	0,525	11,9 ± 0,40	Descartada	Descartada					
AGU180S	1	0,301	17,94 ± 0,40	10,41 ± 0,23	6,92 ± 0,15	7	0,572	9,6 ± 0,40	11,37 ± 0,47	5,18 ± 0,22
AGU180S	2	0,360	16,23 ± 0,40	11 ± 0,27	6,65 ± 0,16	8	0,643	8,73 ± 0,40	13,39 ± 0,61	--
AGU180S	3	0,375	15,68 ± 0,40	Descartada	Descartada	9	0,711	6,63 ± 0,40	Descartada	Descartada
AGU180S	4	0,409	14,65 ± 0,40	11,26 ± 0,31	6,32 ± 0,17	10	0,741	6,69 ± 0,40	14,46 ± 0,87	--
AGU180S	5	0,495	12,38 ± 0,40	Descartada	Descartada	11	0,818	4,57 ± 0,40	14,53 ± 1,27	--
AGU180S	6	0,516	12,44 ± 0,40	11,08 ± 0,36	5,58 ± 0,18					
AIR30S	1	0,269	17,85 ± 0,40	9,16 ± 0,21	--	7	0,596	10,42 ± 0,40	13,27 ± 0,51	--
AIR30S	2	0,314	16,89 ± 0,40	10,19 ± 0,24	6,81 ± 0,16	8	0,647	9,06 ± 0,40	12,64 ± 0,56	5,61 ± 0,25
AIR30S	3	0,375	15,95 ± 0,40	9,75 ± 0,24	--	9	0,708	7,48 ± 0,40	Descartada	Descartada
AIR30S	4	0,414	14,77 ± 0,40	Descartada	Descartada	10	0,752	6,44 ± 0,40	14,97 ± 0,93	--

Material	N°	a/W	L (mm)	S _{máx} (MPa)	wf (kJ/m ²)	N°	a/W	L (mm)	S _{prom} (MPa)	wf (kJ/m ²)
AIR30S	5	0,483	12,68 ± 0,40	Descartada	Descartada	11	0,795	5,34 ± 0,40	Descartada	Descartada
AIR30S	6	0,497	12,87 ± 0,40	11,5 ± 0,36	6,53 ± 0,2					
AIR60S	1	0,254	19,76 ± 0,40	Descartada	Descartada	7	0,587	11,35 ± 0,40	11,81 ± 0,42	6,54 ± 0,23
AIR60S	2	0,324	17,85 ± 0,40	Descartada	Descartada	8	0,667	8,36 ± 0,40	Descartada	Descartada
AIR60S	3	0,385	15,49 ± 0,40	11,78 ± 0,3	7,3 ± 0,19	9	0,720	6,83 ± 0,40	16,01 ± 0,94	--
AIR60S	4	0,425	14,66 ± 0,40	10,7 ± 0,29	6,08 ± 0,17	10	0,755	6,1 ± 0,40	11,89 ± 0,78	4,49 ± 0,29
AIR60S	5	0,493	13,82 ± 0,40	Descartada	Descartada	11	0,831	4,57 ± 0,40	Descartada	Descartada
AIR60S	6	0,531	12,01 ± 0,40	Descartada	Descartada					
AIR180S	1	0,275	18,47 ± 0,40	9,8 ± 0,21	6,1 ± 0,13	7	0,587	9,97 ± 0,40	Descartada	Descartada
AIR180S	2	0,298	17,51 ± 0,40	9,7 ± 0,22	5,57 ± 0,13	8	0,587	10,06 ± 0,40	10,79 ± 0,43	4,7 ± 0,19
AIR180S	3	0,368	16,41 ± 0,40	9,31 ± 0,23	5,21 ± 0,13	9	0,678	8,34 ± 0,40	Descartada	Descartada
AIR180S	4	0,420	14,82 ± 0,40	9,56 ± 0,26	5,46 ± 0,15	10	0,725	6,9 ± 0,40	Descartada	Descartada
AIR180S	5	0,475	12,81 ± 0,40	Descartada	Descartada	11	0,819	4,48 ± 0,40	Descartada	Descartada
AIR180S	6	0,534	12,1 ± 0,40	Descartada	Descartada	12	0,269	17,45 ± 0,40	Descartada	Descartada

Material	N°	a/W	L (mm)	S _{máx} (MPa)	wf (kJ/m ²)	N°	a/W	L (mm)	S _{prom} (MPa)	wf (kJ/m ²)
SINDEV	1	0,267	19,62 ± 0,40	10,51 ± 0,21	8,29 ± 0,17	7	0,585	10,62 ± 0,40	Descartada	Descartada
SINDEV	2	0,305	18,23 ± 0,40	10,51 ± 0,23	8,13 ± 0,18	8	0,618	10,43 ± 0,40	11,05 ± 0,42	5,44 ± 0,21
SINDEV	3	0,353	17,01 ± 0,40	Descartada	Descartada	9	0,678	8,34 ± 0,40	12,78 ± 0,61	6,25 ± 0,3
SINDEV	4	0,415	15,13 ± 0,40	Descartada	Descartada	10	0,730	6,98 ± 0,40	13,09 ± 0,75	5,76 ± 0,33
SINDEV	5	0,463	14,43 ± 0,40	11,67 ± 0,32	7,85 ± 0,22	11	0,792	5,28 ± 0,40	12,12 ± 0,92	4,61 ± 0,35
SINDEV	6	0,551	11,88 ± 0,40	11,75 ± 0,4	6,77 ± 0,23					
NOPART	1	0,277	19,09 ± 0,40	Descartada	Descartada	7	0,599	9,29 ± 0,40	Descartada	Descartada
NOPART	2	0,336	15,91 ± 0,40	9,52 ± 0,24	4,42 ± 0,11	8	0,640	8,95 ± 0,40	9,79 ± 0,44	3,27 ± 0,15
NOPART	3	0,378	14,75 ± 0,40	8,91 ± 0,24	--	9	0,717	7,15 ± 0,40	11,02 ± 0,62	--
NOPART	4	0,388	15,53 ± 0,40	6,89 ± 0,18	--	10	0,758	6,16 ± 0,40	10,27 ± 0,67	2,61 ± 0,17
NOPART	5	0,488	13,02 ± 0,40	6,86 ± 0,21	--	11	0,828	4,35 ± 0,40	11,02 ± 1,01	--
NOPART	6	0,542	11,28 ± 0,40	Descartada	Descartada					

Apéndice 4: Aplicación del Análisis ANOVA

Para el desarrollo del análisis ANOVA se siguieron los fundamentos teóricos expuesto en bibliografía [111]. En este caso se trabajó en base a un diseño factorial con dos factores. A continuación, se presenta a modo de resumen el procedimiento del modelo adoptado.

Se supone que hay a niveles para el factor A y b niveles del factor B, y cada réplica del experimento contiene todas las posibles combinaciones de tratamientos, es decir contiene los ab tratamientos posibles. El modelo estadístico para este diseño se representa por la Ecuación 6.1:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \mu_{ijk} ; i = 1, 2, \dots, a ; j = 1, 2, \dots, b ; k = 1, 2, \dots, r \quad (6.1)$$

Donde:

y_{ijk} : Representa la observación correspondiente al nivel (i) del factor A y al nivel (j) del factor B.

μ : Efecto constante denominado media global.

τ_i : Efecto producido por el nivel i-ésimo del factor A.

β_j : Efecto producido por el nivel j-ésimo del factor B.

$(\tau\beta)_{ij}$: Efecto producido por la interacción entre A×B.

μ_{ijk} : son variables aleatorias independientes con distribución normal $N(0, \sigma)$.

r es el número de replicaciones y $n = abr$ es el número de observaciones.

El número de parámetros de este modelo es $ab + 1$, y el número de observaciones es abr .

Los estimadores máximos verosímiles de los parámetros del modelo son

$$\hat{\mu} = \bar{y}_{...} ; \hat{\tau}_i = \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{..} ; \hat{\beta}_j = \bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{...} \quad \text{y} \quad (\widehat{\tau\beta})_{ij} = \bar{y}_{ij.} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{..}$$

Donde:

$\bar{y}_{ij.}$ Es la media de las r observaciones en la posición ij : $\bar{y}_{ij.} = (\sum_k y_{ijk})/r$

$\bar{y}_{i..}$ Es la media de las observaciones del nivel i del factor A: $\bar{y}_{i..} = \frac{(\sum_{j,k} y_{ijk})}{br} ; i = 1, \dots, a$

$\bar{y}_{.j}$. Es la media de las observaciones del nivel j del factor B: $\bar{y}_{.i} = \frac{(\sum_{i,k} y_{ijk})}{ar}$; $j = 1, \dots, b$

$\bar{y}_{..}$. Es la media total de las observaciones: $\bar{y}_{..} = \frac{(\sum_{i,j,k} y_{ijk})}{r}$

Los residuos de este modelo son:

$$e_{ijk} = y_{ijk} - \hat{y}_{ijk} = y_{ij} - \hat{\mu} - \hat{\tau}_i - \hat{\beta}_i - (\widehat{\tau\beta})_{ij} = y_{ijk} - \bar{y}_{ij}$$

Se verifica que todos los residuos de una posición deben sumar cero, es decir, en cada posición hay $r-1$ residuos independientes. Por lo tanto, en total habrá $ab(r-1)$ residuos independientes.

Se verifican las mismas propiedades para los estimadores máximo-verosímiles que en otros modelos estadísticos. La varianza residual tiene la forma dada por la Ecuación 6.2.

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^r e_{ijk}^2}{ab(r-1)} \quad (6.2)$$

La ecuación básica del análisis de la varianza está dada por la Ecuación 6.3:

$$\begin{aligned} \sum_{i,j,k} (y_{ijk} - \bar{y}_{...})^2 &= br \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i..} - \bar{y}_{...})^2 + ar \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{.j.} - \bar{y}_{...})^2 \\ &+ r \sum_{i,j} (y_{ijk} - \bar{y}_{i..} - \bar{y}_{.j.} + \bar{y}_{...})^2 + \sum_{i,j,k} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij.})^2 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Esta ecuación puede escribirse simbólicamente como: $SCT = SCA + SCB + SC(AB) + SCR$. Estas sumas de cuadrados también se pueden expresar como:

$$SCT = \sum_{i,j,k} y_{ijk}^2 - (y_{...}^2)/r : \text{Suma total de cuadrados}$$

$$SCA = \frac{\sum_i y_{i..}^2}{br} - (y_{...}^2)/abr : \text{S.C. entre niveles de A}$$

$$SCB = \frac{\sum_i y_{.j.}^2}{ar} - (y_{...}^2)/abr : \text{S.C. entre niveles de B}$$

$$SC(AB) = \frac{\sum_{i,j} y_{ij.}^2}{r} - (y_{...}^2)/abr - SCA - SCB : \text{S.C. de la interacción A} \times B$$

$$SCR = SCT - SCA - SCB - SC(AB) : \text{S.C. del error}$$

A partir de la ecuación básica del ANOVA se pueden construir los cuadrados medios definidos como:

$$\text{Cuadrado medio total: } CMT = \frac{SCT}{n - 1}$$

$$\text{Cuadrado medio de A: } CMA = \frac{SCA}{a - 1}$$

$$\text{Cuadrado medio de B: } CMB = \frac{SCB}{b - 1}$$

$$\text{Cuadrado medio de la interacción } A \times B: CMT(AB) = \frac{SC(AB)}{(a - 1)(b - 1)}$$

$$\text{Cuadrado medio residual: } CMR = \frac{SCR}{ab(r - 1)}$$

El objetivo del análisis es realizar los contrastes de hipótesis nula:

- i) $H_{0A} \equiv \tau_1 = \dots = \tau_a = 0$. Es decir, considerando la presencia de las interacciones con el factor B, contrastar si los efectos de los niveles del factor A son nulos. El estadístico de contraste es:

$$F_A = \frac{SCA/(a - 1)}{SCR/ab(r - 1)} = \frac{CMA}{CMR} \rightarrow H_{0A} \rightarrow F_{(a-1),ab(r-1)}$$

Se rechaza H_{0A} al nivel α si $F_{\alpha(\text{exp})} > F_{(a-1),ab(r-1)}$

- ii) $H_{0B} \equiv \beta_1 = \dots = \beta_b = 0$. Es decir, considerando la presencia de las interacciones con el factor A, contrastar si los efectos de los niveles del factor B son nulos. El estadístico de contraste es:

$$F_B = \frac{SCB/(b - 1)}{SCR/ab(r - 1)} = \frac{CMB}{CMR} \rightarrow H_{0B} \rightarrow F_{(b-1),ab(r-1)}$$

Se rechaza H_{0B} al nivel α si $F_{\alpha(\text{exp})} > F_{(b-1),ab(r-1)}$

- iii) $H_{0(AB)} \equiv (\tau\beta)_{ij} = 0$ para todo i,j. Es decir, contrastar si los efectos de las interacciones entre los factores A y B son nulos. El estadístico de contraste es:

$$F_{(AB)} = \frac{SC(AB)/(a - 1)(b - 1)}{SCR/ab(r - 1)} = \frac{CM(AB)}{CMR} \rightarrow H_{0(AB)} \rightarrow F_{(a-1)(b-1),ab(r-1)}$$

Se rechaza $H_{0(AB)}$ al nivel α si $F_{\alpha(\text{exp})} > F_{(a-1)(b-1), ab(r-1)}$

Con los resultados obtenidos se arma una grilla como la que se presenta en la Tabla 6.5:

Tabla 6.5. Grilla ANOVA para el modelo bifactorial con replicación.

F.V.	S.C.	G.L.	C.M.	F _{exp}
Factor A	SCA	$a - 1$	CMA	CMA/CMR
Factor B	SCB	$b - 1$	CMB	CMB/CMR
Interacción	SC(AB)	$(a - 1)(b - 1)$	CM(AB)	CM(AB)/CMR
Residual	SCR	$ab(r - 1)$	CMRR	
Total	SCT	$abr - 1$	CMT	

Luego, al trabajar en un modelo de 2 factores con 3 niveles c/u, considerando que se adoptaron para el cálculo 4 réplicas, y utilizando como valor de significancia $\alpha=0,05$, se obtienen los siguientes valores:

$$F_{(a-1), ab(r-1)} = F_{(b-1), ab(r-1)} = 3,35$$

$$F_{(a-1)(b-1), ab(r-1)} = 2,73$$

Además de los valores suministrados por las Tablas ANOVA, se revisaron los gráficos de efectos principales de los factores. De observarse pendientes pronunciadas de las curvas, se puede estimar que los factores presentan efectos significativos en la respuesta. También se suministraron las curvas de interacción de los factores. En este caso, si las curvas se cruzan entre sí, la interacción de ambos factores tiene efectos significativos dentro de la respuesta evaluada. En el caso de análisis donde los ensayos no presentaron replicas, se puede valer de estos gráficos a modo estimativo.

En la Tabla 6.6 se reportan los valores calculados para el análisis ANOVA de las propiedades mecánicas evaluadas. Se anexan además en las Figuras 6.8, 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12 los gráficos de residuos y el diagrama de Pareto de efectos estandarizados para cada propiedad a modo complementario, para verificar la efectividad en el análisis realizado.

Tabla 6.6. Resultados del análisis ANOVA para las propiedades mecánicas estudiadas.

Propiedad	F.V.	G.L.	S.C.	C.M.	F_{exp}	Valor p
Módulo de Elasticidad Aparente	Solvente (A)	2	6785	3392,7	5,16	0,013
	Tiempo (B)	2	11824	5911,8	9,00	0,001
	Interacción	4	12953	3238,3	4,93	0,004
	Residual	27	17742	657,1		
	Total	35	49304			
Resistencia a la Fluencia	Solvente (A)	2	2,814	1,40699	30,08	0,00
	Tiempo (B)	2	2,327	1,16344	24,87	0,00
	Interacción	4	11,382	2,84548	60,83	0,00
	Residual	27	1,263	0,04678		
	Total	35	17,786			
Tensión Última a la Tracción	Solvente (A)	2	2,0946	1,0473	10,17	0,001
	Tiempo (B)	2	0,4590	0,2295	2,23	0,127
	Interacción	4	17,2568	4,3142	41,89	0,00
	Residual	27	2,7807	0,1030		
	Total	35	22,5911			
Deformación a la rotura	Solvente (A)	2	0,000117	0,000058	6,66	0,004
	Tiempo (B)	2	0,000142	0,000071	8,14	0,002
	Interacción	4	0,000232	0,000058	6,62	0,001
	Residual	27	0,000236	0,000009		
	Total	35	0,000727			
Tensión de Fluencia por Criterio Offset	Solvente (A)	2	1,008	0,50399	11,19	0,00
	Tiempo (B)	2	1,623	0,81162	18,02	0,00
	Interacción	4	7,375	1,84381	40,95	0,00
	Residual	27	1,216	0,04503		
	Total	35	11,222			

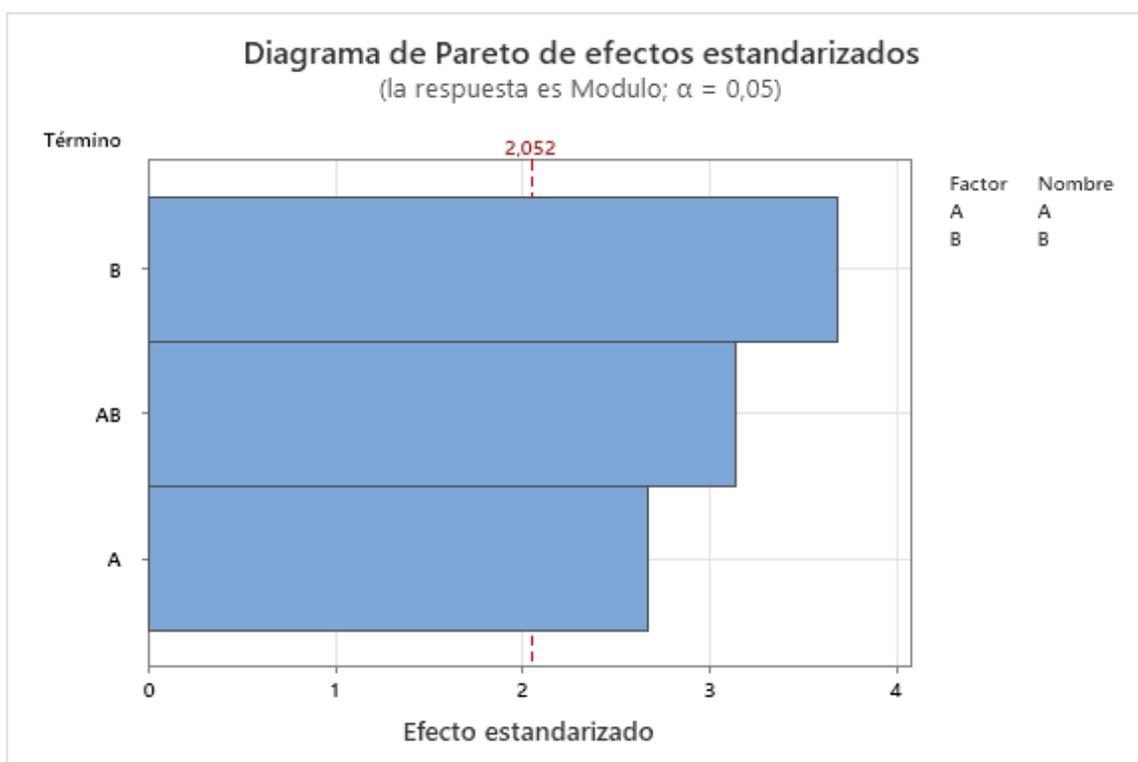
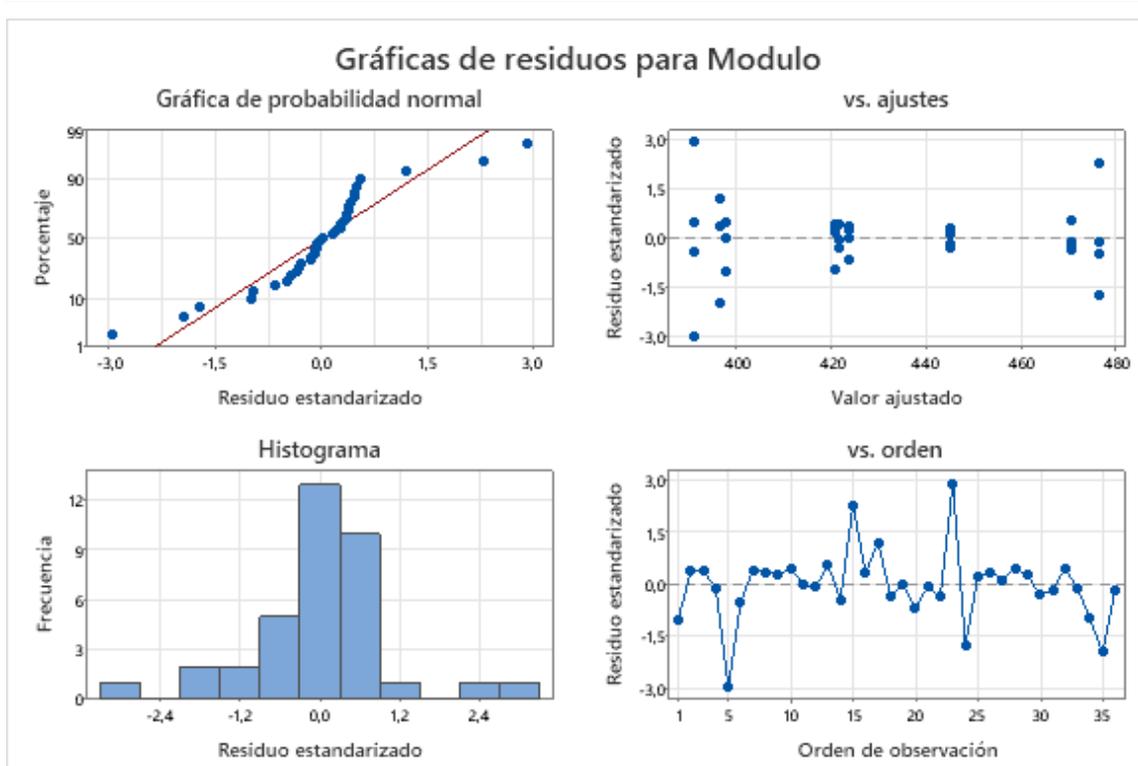


Figura 6.8. Gráficos de residuos y Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la complementación en el análisis ANOVA del Módulo de Elasticidad Aparente.

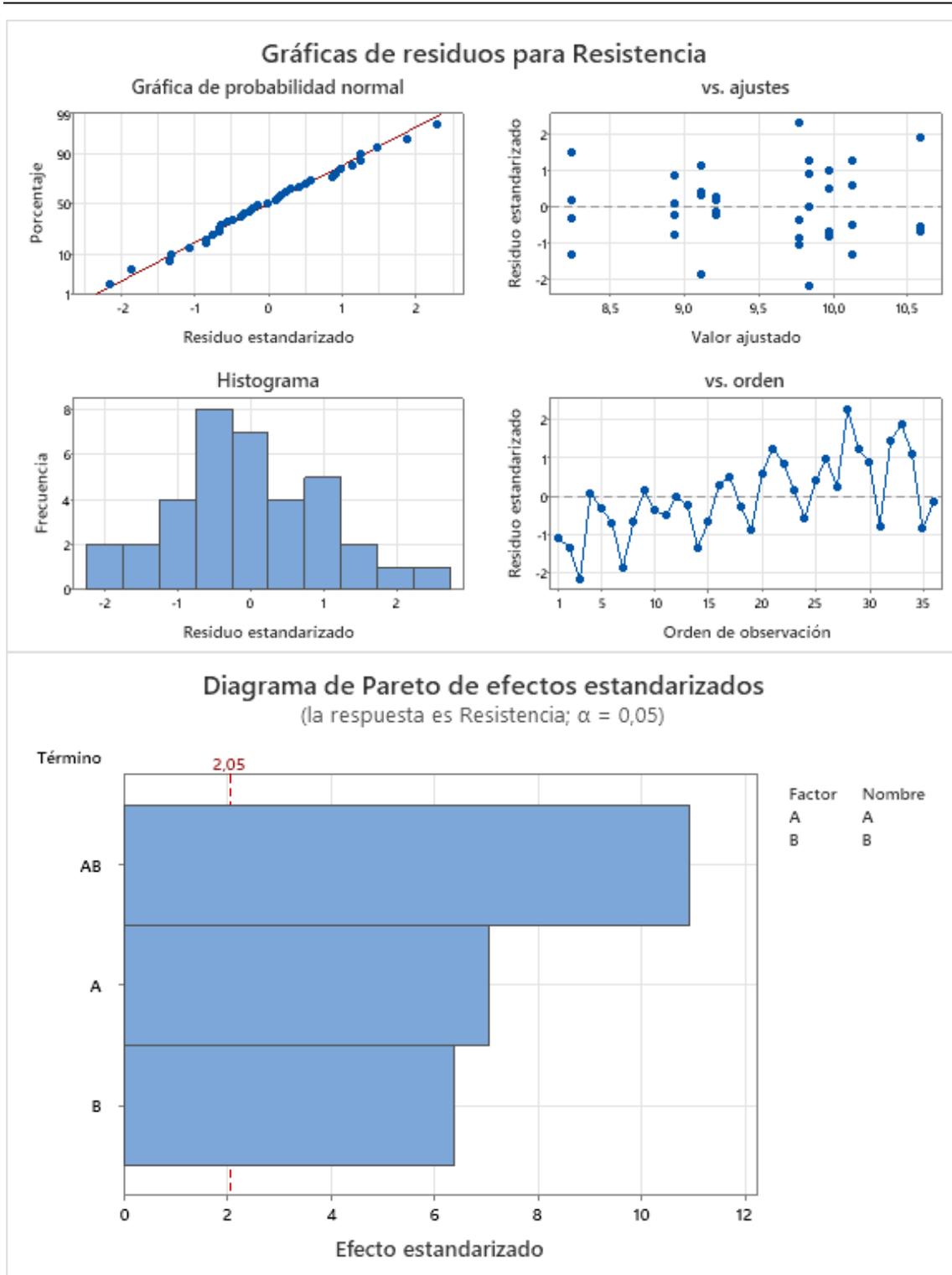


Figura 6.9. Gráficos de residuos y Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la complementación en el análisis ANOVA de la Resistencia a la Fluencia.

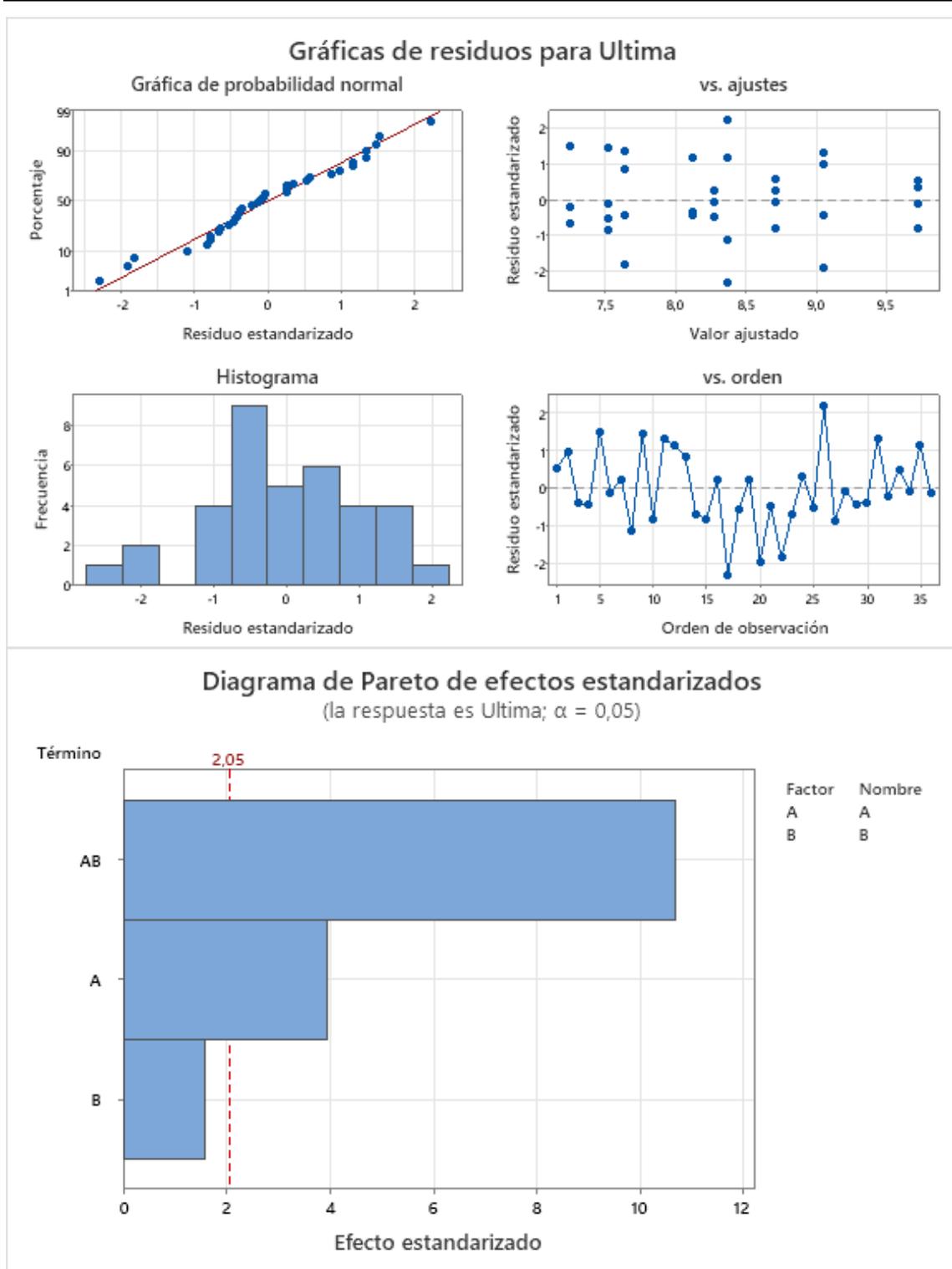


Figura 6.10. Gráficas de residuos y Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la complementación en el análisis ANOVA de la Tensión de Rotura.

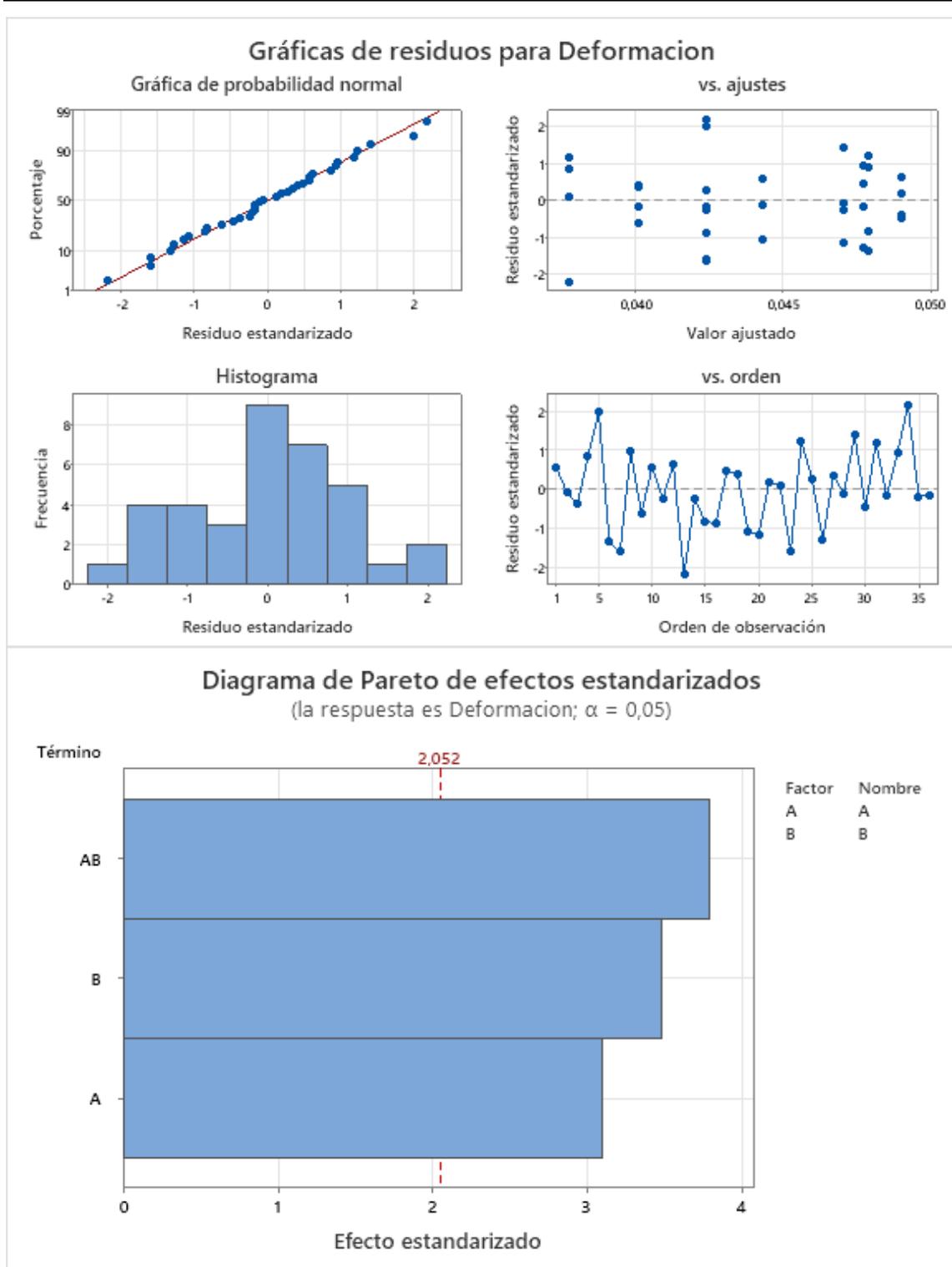


Figura 6.11. Gráficos de residuos y Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la complementación en el análisis ANOVA de la Deformación a la Rotura.

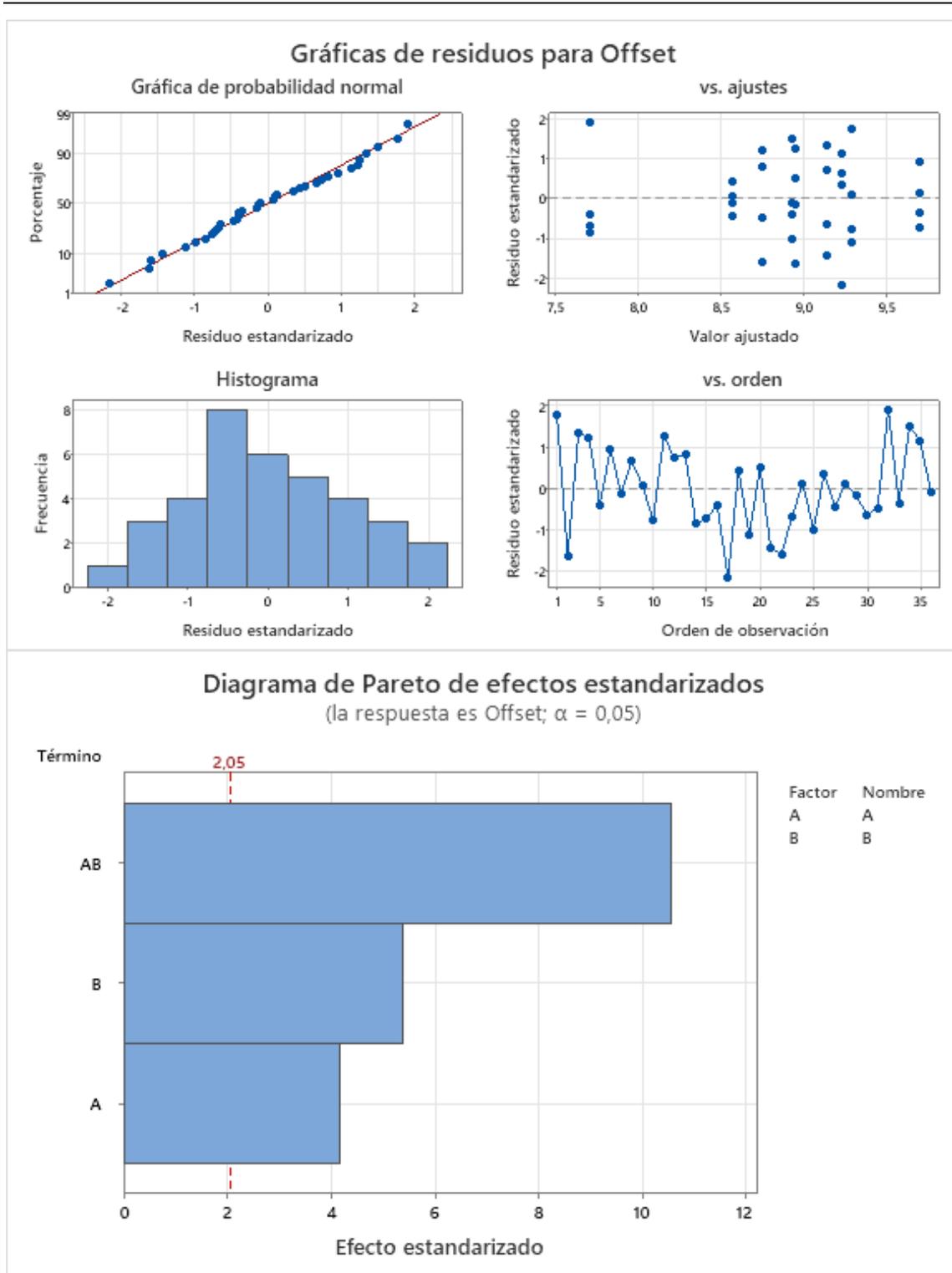


Figura 6.12. Gráficos de residuos y Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la complementación en el análisis ANOVA de la Tensión de Fluencia por Criterio Offset.

Apéndice 5: Fichas Técnicas del LLDPE y PP

Información técnica



DOWLEX™ IP 20 Polyethylene Resin

Visión general DOWLEX IP-20 Polyethylene Resin es un Polietileno Lineal de Baja Densidad producido en Dow y diseñado para aplicaciones de moldeo por inyección. Esta resina presenta propiedades superiores comparado con un polietileno de similar índice de fluidez y densidad. Sus principales características son: alta rigidez, buena resistencia a bajas temperaturas, excepcional brillo y reducido alabeo en piezas grandes.

Principales Aplicaciones:

- Piezas fabricadas por moldeo por inyección
- Recipientes para alimentos
- Juguetes
- Cajas y bandejas
- Tapas
- Resina base para compuestos (masterbatches)

Cumple con:

- U.S. FDA 21 CFR 177.1520(c)3.2a
- Europe Commission Regulation (EU) No 10/2011
- Consulte las regulaciones para detalles completos

Aditivo • Antibloqueo: No • Deslizante: No • Ayuda proceso: No

Prop. físicas	Valor Típico (Inglés)	Valor Típico (Métrico)	Método de Ensayo
Densidad	0,926 g/cm ³	0,926 g/cm ³	ASTM D792
Densidad Base ¹	0,926 g/cm ³	0,926 g/cm ³	Método interno
Índice de Fluidez (190°C/2,16 kg)	20 g/10 min	20 g/10 min	ASTM D1238
ESCR (122°F (50°C), 100% de Igepal, F50)	8,00 hr	8,00 hr	ASTM D1693
Prop. mecánicas	Valor Típico (Inglés)	Valor Típico (Métrico)	Método de Ensayo
Tensión			ASTM D638
Punto de Fluencia	2180 psi	15,0 MPa	
Rotura	1310 psi	9,00 MPa	
Elongación (Rotura)	130 %	130 %	ASTM D638
Módulo de Flexión	76600 psi	528 MPa	ASTM D790
Dureza	Valor Típico (Inglés)	Valor Típico (Métrico)	Método de Ensayo
Dureza (Shore D)	63	63	ASTM D2240
Inyección	Valor Típico (Inglés)	Valor Típico (Métrico)	
Temp. de procesamiento (fusión)	374 a 446 °F	190 a 230 °C	
Temperatura del molde	41 a 86 °F	5 a 30 °C	

Notas

Se trata solamente de propiedades representativas y no deben interpretarse como especificaciones técnicas. Los usuarios deberán confirmar los resultados realizando sus propios ensayos.

¹ La densidad base se estima sobre la presunción de cada 1000 ppm de antibloqueante en un producto terminado la densidad del polímero se eleva en 0,0006 g/cm³. La densidad base es la densidad estimada del polímero si no contuviese ningún antibloqueante.

Hoja Técnica

Homopolímero

1100 SC

USO PRINCIPAL: EXTRUSIÓN/INYECCIÓN

- ◆ Extrusión de multifilamentos de bajo denier, fibra cortada y recubrimiento por extrusión (Coating)
- ◆ Su elevada fluidez permite la inyección de piezas técnicamente complejas y ciclos rápidos

PROPIEDADES GENERALES

- ◆ Baja deformación post-moldeo
- ◆ Alta estabilidad en el proceso de hilado
- ◆ Ciclos de procesamiento cortos

PROPIEDADES	MÉTODO	UNIDAD	VALOR
Índice de fluencia (230°C/2.16 kg)	ISO 1133	g/10 min	25

PROPIEDADES MECÁNICAS

Módulo de elasticidad en Flexión (1)	ISO 178	MPa	1450
Esfuerzo de tracción en la fluencia (2)	ISO 527-2	MPa	34
Elongación en la fluencia (2)	ISO 527-2	%	8
Resistencia al impacto Charpy c/e a 23°C (1)	ISO 179	KJ/m ²	2,5

PROPIEDADES TÉRMICAS

Temperatura de deflexión HDT/A (1,80 MPa) (1)	ISO 75-2	°C	55
Temperatura de deflexión HDT/B (0,45 MPa) (1)	ISO 75-2	°C	85

NOTAS:

- (1) Probeta inyectada de 4 mm * 10 mm * 80 mm
(2) Probeta inyectada de acuerdo a ISO 3167/A

En su composición este producto cumple con la reglamentación FDA (21 CFR 177, 1520 polímeros olefinicos). Además se encuentra aprobado por SENASA, Certificado E-439.

Los productos para ser usados en aplicaciones médicas o farmacéuticas están sujetos a normas y regulaciones legales especiales. Los productos Petrocuyo® no son específicamente aptos para estas aplicaciones, por lo que la responsabilidad de su uso en dicho sector es solo del cliente.



La información suministrada en esta publicación se basa en nuestro conocimiento y experiencia actuales. Debido a que muchos factores pueden afectar las propiedades del artículo final, los datos presentados aquí no eximen al transformador de la responsabilidad de realizar sus propios controles y ensayos, sobre los artículos que produce. Tampoco estos datos implican una garantía jurídica relativa al cumplimiento de una dada propiedad específica o a la idoneidad del material para una aplicación concreta. Todo el que reciba **Petrocuyo®** será responsable por sí mismo de los derechos de patente existentes así como del cumplimiento de las leyes y disposiciones vigentes. La empresa se reserva el derecho de modificar las características y/o propiedades del material sin previo aviso. Para obtener información acerca de seguridad, manipulación, protección personal, primeros auxilios y eliminación de residuos, consultar la Ficha de Datos de Seguridad del producto (MSDS). Registro CAS: 9003-07-0. Atención al cliente: infotecnica@petrocuyo.com.

Fecha; 29/10/2019 10:51:36 a.m./ Revisión: 1.0

7. Bibliografía

7. Bibliografía

- [1] Ignatyev, I.A., Thielemans, W. and Vander Beke, B. (2014), Recycling of Polymers: A Review. *ChemSusChem*, 7: 1579-1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>
- [2] Kaiser, K., M. Schmid, and M. Schlummer. 2018. "Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review." *Recycling* 3(1)
- [3] ONU Environment. 2018. SINGLE-USE PLASTICS: A Roadmap for Sustainability
- [4] Sitio: Banque Internationale A Luxembourg. The Circular Economy – More than just recycling. [En línea]. Consultado el 24 de abril de 2022 en: <https://www.bilinvestmentinsights.com/the-circular-economy-more-than-just-recycling/>
- [5] WCED. 1987. Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future. Brundtland
- [6] Calvente, Arturo M. 2007. "El Concepto Moderno de Sustentabilidad." *Universidad Abierta Interamericana* 1–7
- [7] Geissdoerfer, M., P. Savaget, N. Bocken, and E. Hultink. 2017. "The Circular Economy – A New Sustainability Paradigm?" *Journal of Cleaner Production* 143:757–68.
- [8] Korhonen, J., A. Honkasalo, and J. Seppälä. 2018. "Circular Economy: The Concept and Its Limitations." *Ecological Economics* 143:37–46.
- [9] Sitio: Economía Circular: Definición, Características y Ejemplos. [En línea]. Consultado el 22 de abril de 2022 en: <https://economiecircular.xyz/>
- [10] Francis, R. 2017. *Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications*. Wiley-VCH
- [11] Geyer, R., J. R. Jambeck, and K. L. Law. 2017. "Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made - Supplementary Information." *Science Advances* 3(7):19–24
- [12] Lamba, P., Kaur, D.P., Raj, S. et al. Recycling/reuse of plastic waste as construction material for sustainable development: a review. *Environ Sci Pollut Res* (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16980-y>
- [13] Kuczynski, B., and R. Geyer. 2010. "Material Flow Analysis of Polyethylene Terephthalate in the US." *Resources, Conservation and Recycling* 54:1161–69
- [14] Mutha, N. H., M. Patel, and V. Premnath. 2006. "Plastics Material Flow Analysis for India." *Resour. Conserv. Recycl.* 47:222–44.
- [15] Al-Salem, S. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29(10), 2625–2643. doi:10.1016/j.wasman.2009.06.004
- [16] Geyer R. (2020) A Brief History of Plastics. In: Streit-Bianchi M., Cimadevila M., Trettnak W. (eds) *Mare Plasticum - The Plastic Sea*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38945-1_2
- [17] Schyns, Z. O. G., & Shaver, M. P. (2020). Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000415. doi:10.1002/marc.202000415
- [18] Lienig, J., & Bruemmer, H. (2017). Recycling Requirements and Design for Environmental Compliance. *Fundamentals of Electronic Systems Design*, 193–218. doi:10.1007/978-3-319-55840-0_7
- [19] Francis, R. (2016). *Methods of Recycling. Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications*. Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-33848-1

-
- [20] ASTM D7209-06. Standard Guide for Waste Reduction, Resource Recovery, and Use of Recycled Polymeric Materials and Products (Withdrawn 2015). ASTM International.
- [21] Rosales, C. (2020). Estrategias para la optimización del comportamiento mecánico de mezclas de polipropileno y polietileno recicladas. *Tesis Doctoral en Ciencia de los Materiales*. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata.
- [22] Sitio: Argentina.gob.ar. Gestión de residuos sólidos urbanos. [En línea] Consultado el 22 de abril de 2022 en: <https://www.argentina.gob.ar/ambiente/control/rsu>
- [23] Waltos, F. M. (2021). Informe del estado del ambiente 2020. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de la Nación.
- [24] Dirección de Gestión de Residuos. Informe Anual Ambiental 2019-2020. Ordenanza N°11.288/97 y Ordenanza N°21.231/13. Municipalidad de General Pueyrredón. Mar del Plata, Argentina. [En línea] Consultado el 30 de mayo de 2022 en: <https://www.mardelplata.gob.ar/documentos/enosur/informe%20final%202020.pdf>
- [25] Moya, E., Marzano, F. (2020). Residuos Sólidos en Mar del Plata: Un Análisis desde la Contabilidad Social y Ambiental. Trabajo de Investigación de Grado, Facultad de Ciencias Económicas y Sociales. Universidad Nacional de Mar del Plata. [En línea] Consultado del 30 de mayo de 2022 en: <http://nulan.mdp.edu.ar/3294/1/moya-dominguez-2020.pdf>
- [26] Cittadino, A. Fontan, C. De Luca, M. Rosso, M. (2020) Los plásticos en los residuos sólidos urbanos: Tipos y Cantidades en las estadísticas de CEAMSE. *Residuos plásticos en Argentina: su impacto ambiental y en el desafío de la economía circular*. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: ANCEF - Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- [27] Whiteley, K. S., Heggs, T. G., Koch, H., Mawer, R. L., & Immel, W. (2000). Polyolefins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a21_487
- [28] Billmeyer, F. W. (1984). Properties of Commercial Polymers: Hydrocarbon Plastics and Elastomers. *Textbook of Polymer Science*, 3rd Edition, ISBN: 978-0-471-03196-3.
- [29] Sitio: Study.com. Tacticity of Polymers: Definition, Types & Examples. <https://study.com/academy/lesson/tacticity-of-polymers-definition-types-examples.html>
- [30] United Nations Environment Programme. (2021). Drowning In Plastics: Marine Litter and Plastic Waste Vital Graphics. [En línea] Consultado el 23 de abril de 2022 en: <https://wedocs.unep.org/xmlui/bitstream/handle/20.500.11822/36964/VITGRAPH.pdf>
- [31] Sitio: The Waste Management & Recycling Blog. Why can't all plastic be recycled? [En línea] Consultado el 23 de abril de 2022 en: <https://www.forgerecycling.co.uk/blog/why-cant-all-plastic-be-recycled/>
- [32] ECOEMBES. 2016. Envases de Plástico: Diseña Para Reciclar. Ecoembes. [En línea] Consultado el 23 de abril de 2022 en: <http://www.cibr.es/ka/apps/cibr/docs/guia-envases-de-plastico-disena-para-reciclar-ultima-actualizacion.pdf>
- [33] Ragaert, K., Huysveld, S., Vyncke, G., Hubo, S., Veelaert, L., Dewulf, J., & Du Bois, E. (2020). Design from recycling: A complex mixed plastic waste case study. *Resources, Conservation and Recycling*, 155, 104646. doi:10.1016/j.resconrec.2019.104646
- [34] Vaysse, L., Bonfils, F., Sainte-Beuve, J., & Cartault, M. (2012). Natural Rubber. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 281–293. doi:10.1016/b978-0-444-53349-4.00267-3
- [35] P. Compagnon, *Le caoutchouc naturel*, ed. G. P. Maisonneuve et Larose, Paris, France, 1986; M. J. R. Loadman, *The Exploitation of Natural Rubber*, Publ. 1531, Malaysia Rubber Producer's Res. Association, Brickendonbury, Engl. version from U. Giersch and U. Kubisch, *Gummi – die elastische Faszination*, Nicolai, Berlin, 1995.
-

-
- [36] Nuzaimah, M., Sapuan, S. M., Nadlene, R., & Jawaid, M. (2018). Recycling of waste rubber as fillers: A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 368, 012016. doi:10.1088/1757-899x/368/1/012016
- [37] Ogden R. W. and Roxburgh D. G. 1999. A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber *Proc. R. Soc. Lond. A*.4552861–2877 <http://doi.org/10.1098/rspa.1999.0431>
- [38] Roy, K., Debnath, S. C., & Potiyaraj, P. (2019). A critical review on the utilization of various reinforcement modifiers in filled rubber composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 009524431983586. doi:10.1177/0095244319835869
- [39] Coran, A. Y. (2013). Vulcanization. *The Science and Technology of Rubber*, 337–381. doi:10.1016/b978-0-12-394584-6.00007-8
- [40] Engels, H.-W., Weidenhaupt, H.-J., Pieroth, M., Hofmann, W., Menting, K.-H., Mergenhagen, T., ... Uhrlandt, S. (2004). Rubber, 4. Chemicals and Additives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a23_365.pub2
- [41] Sitio: Martin's Rubber Company. What is vulcanised rubber used for? [En línea] Consultado el 24 de abril de 2022 en: <https://www.martins-rubber.co.uk/blog/what-is-vulcanised-rubber-used-for/>
- [42] Gropman, Alan L. (1996). *Mobilizing U. S. Industry in World War II*. Institute for National Strategic Studies. p. 115. ISBN 0788136461.
- [43] Semegen, S. T. (2003). Rubber, Synthetic. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 395–405. doi:10.1016/b0-12-227410-5/00671-2
- [44] Garner, T. . (1941). Synthetic Rubber Development. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 13(8), 215–216. doi:10.1108/eb030808
- [45] Threadingham, D., Obrecht, W., Wieder, W., Wachholz, G., & Engehausen, R. (2011). Rubber, 3. Synthetic Rubbers, Introduction and Overview. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. doi:10.1002/14356007.a23_239.pub5
- [46] Bockstal, L., Berchem, T., Schmetz, Q., & Richel, A. (2019). Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review. *Journal of Cleaner Production*. doi:10.1016/j.jclepro.2019.07.049
- [47] Sitio: GTM Rubber. Natural Vs. Synthetic Rubber. [En línea] Consultado el 24 de abril de 2022 en: <https://www.gmtrubber.com/natural-vs-synthetic-rubber/>
- [48] Ali Shah, A., Hasan, F., Shah, Z., Kanwal, N., & Zeb, S. (2013). Biodegradation of natural and synthetic rubbers: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 145–157. doi:10.1016/j.ibiod.2013.05.004
- [49] Fazli, A., & Rodrigue, D. (2020). Recycling Waste Tires into Ground Tire Rubber (GTR)/Rubber Compounds: A Review. *Journal of Composites Science*, 4(3), 103. doi:10.3390/jcs4030103
- [50] Fernando, E.G., Musani, D., Park, D., & Liu, W. (2006). Evaluation of Effects of Tire Size and Inflation Pressure on Tire Contact Stresses and Pavement Response.
- [51] Enes Akca, Ali Gursel, Nuri Sen. (2018). A Review on Devulcanization of Waste Tire Rubber. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences (PEN)* 6(1),154-160. DOI: 10.21533/pen.v6i1.167
- [52] PNUMA. 2011. *Directrices Técnicas Para El Manejo Ambientalmente Racional de Neumáticos Usados y de Desecho*. Programa de Las Naciones Unidas Para El Medio Ambiente, pp 1 – 64.
-

-
- [53] Sitio: Fundación Nuevas Generaciones: Programa de Políticas Públicas. (2020). Gestión de residuos urbanos: neumáticos fuera de uso. Área Ambiente, recursos naturales y energía. Política pública N°318. [En línea] Consultado el 24 de abril de 2022 en: http://nuevasgeneraciones.com.ar/sitio/wp-content/uploads/documentos3/_archivo/2020/Gestion-neumaticos-usados-NG-JUL2020-PP318.pdf?318
- [54] Sitio: InfoLeg. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable: Resolución 522 - E/2016. Presidencia de la Nación Argentina. [En línea] Consultado el 24 de abril de 2022 en: <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/265000-269999/268583/norma.htm>
- [55] Carpio Ñauta, X. I., Medina Samaniego, R. F. (2013). Diseño de una línea de procesamiento para la obtención de polvo de caucho a base de neumáticos fuera de uso (NFU). *Tesis de grado en Ingeniería Mecánica*. Universidad Politécnica Salesina, Sede Cuenca, Ecuador. [En línea] Consultado el 24 de abril de 2022 en: <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/8971/1/UPS-CT005253.pdf>
- [56] Ismail, H., & Suryadiansyah. (2002). Thermoplastic elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends. *Polymer Testing*, 21(4), 389–395. doi:10.1016/s0142-9418(01)00101-5
- [57] X. Colom, J. Cañavate, F. Carrillo, J.I. Velasco, P. Pagès, R. Mujal, F. Nogués. (2006). Structural and mechanical studies on modified reused tyres composites. *European Polymer Journal*, 42(10), pp 2369-2378. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.06.005
- [58] Asaro, L., Gratton, M., Seghar, S., & Aït Hocine, N. (2018). Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*, 133, 250–262. doi:10.1016/j.resconrec.2018.02.016
- [59] Asaro, L., Gratton, M., Poirot, N., Seghar, S., & Aït Hocine, N. (2020). Devulcanization of natural rubber industry waste in supercritical carbon dioxide combined with diphenyl disulfide. *Waste Management*, 118, 647–654. doi:10.1016/j.wasman.2020.09.026
- [60] Joseph, Anu & George, Benny & N, Madhusoodanan & Alex, Rosamma. (2016). The Current Status of Sulphur Vulcanization and Devulcanization Chemistry: Devulcanization. *Rubber Science*. 29. 62-100.
- [61] De Sousa, F. D. B., Scuracchio, C. H., Hu, G.-H., & Hoppe, S. (2017). Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. *Polymer Degradation and Stability*, 138, 169–181. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.03.008
- [62] Scuracchio, Carlos H., Waki, Daniel A., & Bretas, Rosario E. S.. (2006). Caracterização térmica e reológica de borracha de pneu desvulcanizada por microondas. *Polímeros*, 16(1), 46-52. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000100011>
- [63] Molanorouzi, M., & Mohaved, S. O. (2016). Reclaiming waste tire rubber by an irradiation technique. *Polymer Degradation and Stability*, 128, 115–125. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.009
- [64] Simon, D. Á., Piritiyi, D., Tamás-Bényei, P., & Bárány, T. (2019). Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 48351. doi:10.1002/app.48351
- [65] P. S. Garcia, F. D. B. de Sousa, J. A. de Lima, S. A. Cruz, C. H. Scuracchio. (2015). Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.9, No.11 (2015) 1015–1026. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.91
- [66] Danielli Bastos de Sousa, F., Scuracchio, C. H., Hu, G.-H., & Hoppe, S. (2016). Effects of processing parameters on the properties of microwave-devulcanized ground tire
-

rubber/polyethylene dynamically revulcanized blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(23). doi:10.1002/app.43503

[67] Ludeña, L. N. (2018). *Reología de polímeros y Fluido-Mecánica No-Newtoniana*. Apuntes de cátedra de Procesamiento de Polímeros, Universidad Nacional de Mar del Plata. Argentina.

[68] Simon, D.Á., Pirityi, D.Z. & Bárány, T. (2020). Devulcanization of ground tire rubber: microwave and thermomechanical approaches. *Sci Rep* 10, 16587. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73543-w>

[69] Martínez Hernández, Brando & Puello-Polo, Esneyder & Viola, Daniel & Bolívar, Santander. (2016). Desvulcanización del caucho de neumáticos descartados aplicando XILOL asistido por microondas. 10.13140/RG.2.1.4420.5048.

[70] Castillo Uribe, V. (2013). *Diseño y cálculo de un agitador de fluidos*. Tesis de Grado en Ingeniería Mecánica. Facultad de Ingeniería, Universidad del Bío-Bío, Chile. [En línea] Consultado el 22 de abril de 2022 en: http://repositorio.ubiobio.cl/jspui/bitstream/123456789/412/1/Castillo_Urbe_Vladimir.pdf

[71] Paulo, G. D., Hirayama, D., & Saron, C. (2011). Microwave Devulcanization of Waste Rubber with Inorganic Salts and Nitric Acid. *Advanced Materials Research*, 418-420, 1072–1075. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.418-420.1072

[72] S. Seghar, N. Aït Hocine, V. Mittal, S. Azem, F. Al-Zohbi, B. Schmaltz, N. Poirot. (2015). Devulcanization of styrene butadiene rubber by microwave energy: Effect of the presence of ionic liquid. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.9, No.12 (2015) 1076–1086. doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.97

[73] Da Costa, H. M., Ramos, V. D., da Costa Campbell, B., & de Andrade, M. C. (2017). Thermal analysis of the sulfur vulcanization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(2), 755–766. doi:10.1007/s10973-017-6199-2

[74] Beneš, H., Slabá, J., Walterová, Z., & Rais, D. (2013). Recycling of waste poly(ethylene terephthalate) with castor oil using microwave heating. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2232–2243. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.019

[75] Indrajati, I. N., & Dewi, I. R. (2017). Performance of maleated castor oil based plasticizer on rubber: rheology and curing characteristic studies. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 223, 012001. doi:10.1088/1757-899x/223/1/012001

[76] Mensah, M. B., Awudza, J. A. M., & O'Brien, P. (2018). Castor oil: a suitable green source of capping agent for nanoparticle syntheses and facile surface functionalization. *Royal Society Open Science*, 5(8), 180824. doi:10.1098/rsos.180824

[77] Colom, X., Marín-Genescà, M., Mujal, R., Formela, K., & Cañavate, J. (2018). Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time. *Journal of Composite Materials*, 002199831876155. doi:10.1177/0021998318761554

[78] Simon, D. Á., Pirityi, D., Tamás - Bényei, P. y Bárány, T. (2019). Desvulcanización por microondas de caucho de neumáticos triturados y aplicabilidad en compuestos SBR. *Journal of Applied Polymer Science*, 48351. DOI: 10.1002 / app.48351

[79] Zanchet, A., Carli, L. N., Giovanela, M., Crespo, J. S., Scuracchio, C. H., & Nunes, R. C. R. (2009). Characterization of Microwave-Devulcanized Composites of Ground SBR Scraps. *Journal of Elastomers & Plastics*, 41(6), 497–507. doi:10.1177/0095244309345411

[80] Zanchet, A., Carli, L. N., Giovanela, M., Brandalise, R. N., & Crespo, J. S. (2012). Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application. *Materials & Design*, 39, 437–443. doi:10.1016/j.matdes.2012.03.014

-
- [81] ASTM D297-93 (2002). Standard Test Methods for Rubber Products-Chemical Analysis. ASTM Internationals. DOI: 10.1520/D0297-93R02E02
- [82] Caldas Avila, A. P. (2012). Optimización, escalamiento y diseño de una planta piloto de extracción de sólido líquido. Tesis de Grado en Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca. Ecuador. [En línea] Consultado el 22 de abril de 2022 en: <https://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/2468/1/tq1111.pdf>
- [83] ASTM D6814-02 (2002). Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density. ASTM International. DOI: 10.1520/D6814-02E01
- [84] ASTM D792-13 (2013). Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. ASTM International. DOI: 10.1520/D0792-08
- [85] Seghar, S., Asaro, L., & Aït Hocine, N. (2019). Experimental Validation of the Horikx Theory to be Used in the Rubber Devulcanization Analysis. *Journal of Polymers and the Environment*. doi:10.1007/s10924-019-01513-z
- [86] Suriñach, S... (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31 (1), 11-17. [En línea] Consultado el 16 de mayo del 2022 en: <http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/65456/1/098218.pdf>
- [87] Campoy, I., Gómez, M. A., & Marco, C. (1998). Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal. *Polymer*, 39(25), 6279–6288. doi:10.1016/s0032-3861(98)00181-5
- [88] Peacock, A., *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. 2000: CRC press.
- [89] Helfgot, A. (1979). “Ensayos Mecánicos: Ensayos de Tracción Estática”. *Ensayo de los Materiales*, Editorial Kapelusz S.A., Argentina. pp.275
- [90] ASTM D638-14 (2014). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International. DOI: 10.1520/D0638-14
- [91] Young, R.J., Lovell, P.A. (1991). “Mechanical properties: Yield in Polymers”. *Introduction to Polymers*, Second Edition, Springer-Science+Business Media, B.V. pp. 357-360
- [92] Ashby, M.F. (2011). “Engineering Materials and Their Properties: Material Properties and Their Units”. *Materials Selection in Mechanical Design*, Fourth Edition, Elsevier Ltd. England. pp.40
- [93] Anderson, T.L. (2017). “Fracture Testing of Nonmetals”. *Fracture Mechanics, Fundamentals and Applications*, Fourth Edition. CRC Press, New York, USA.
- [94] Nuñez Muñoz, J.A. S/F. Desarrollo y aplicación del elemento esquina en el método de los elementos de contorno para problemas de fractura tridimensional. Proyecto fin de carrera, Departamento de Mecánica de Medio Continuos y Teoría de Estructuras. Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, España. [En línea] Consultado el 8 de mayo de 2022 en: <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/60141>
- [95] Saleemi, A.S. and Nairn, J. (1990). “The Plane-Strain Essential Work of Fracture as a Measure of the Fracture Toughness of Ductile Polymers.” *Polymer Engineering and Science* 30:211–218.
- [96] Martinez, A. B., Gamez-Perez, J., Sanchez-Soto, M., Velasco, J. I., Santana, O. O., & Ll Maspoch, M. (2009). The Essential Work of Fracture (EWF) method – Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of polymers. *Engineering Failure Analysis*, 16(8), 2604–2617. doi:10.1016/j.engfailanal.2009.04.027
-

-
- [97] Haghnegahdar, M., Naderi, G., & Ghoreishy, M. H. R. (2017). Fracture toughness and deformation mechanism of un-vulcanized and dynamically vulcanized polypropylene/ethylene propylene diene monomer/graphene nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 141, 83–98. doi:10.1016/j.compscitech.2017.01.015
- [98] Clutton, E. Q. 2000. “ESIS TC4 Experience with the Essential Work of Fracture Method.” *European Structural Integrity Society* 27:187–199.
- [99] Zhang, H., & Datta, A. K. (2003). Microwave Power Absorption in Single - and Multiple - Item Foods. *Food and Bioproducts Processing*, 81(3), 257–265. doi:10.1205/096030803322438027.
- [100] Mangili, I., Oliveri, M., Anzano, M., Collina, E., Pitea, D., & Lasagni, M. (2014). Full factorial experimental design to study the devulcanization of ground tire rubber in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 92, 249–256. doi:10.1016/j.supflu.2014.06.001.
- [101] Verbruggen, M. A. L., van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., van Duin, M., & Manuel, H. J. (1999). Mechanisms Involved in the Recycling of NR and EPDM. *Rubber Chemistry and Technology*, 72(4), 731–740. doi:10.5254/1.3538830.
- [102] Lovinger, A. J., Chua, J. O., & Gryte, C. C. (1977). Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15(4), 641–656. doi:10.1002/pol.1977.180150405
- [103] Samuels, R. J. (1975). Quantitative structural characterization of the melting behavior of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 13(7), 1417–1446. doi:10.1002/pol.1975.180130713.
- [104] Karabork, F., & Akdemir, A. (2015). Friction and wear behavior of styrene butadiene rubber-based composites reinforced with microwave-devulcanized ground tire rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(33), n/a–n/a. doi:10.1002/app.42419.
- [105] Bárány, T., Czígány, T., & Karger-Kocsis, J. (2010). Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1257–1287. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.001.
- [106] M.R. Spiegel; J. Schiller; R. A. Srinivasan (2007). «9. Análisis de la varianza». *Probabilidad y Estadística [Schaum's Outline of Theory and Problems of Probability and Statistics]*. Schaum (2ª edición). México D.F.: McGraw-Hill. pp. 335-371.
- [107] F. J. Tejedor Tejedor (1999). *Análisis de varianza*. Schaum. Madrid: La Muralla S.A. ISBN 84-7635-388-X.
- [108] Da Silva, A. L. N., Tavares, M. I. B., Politano, D. P., Coutinho, F. M. B., & Rocha, M. C. G. (1997). Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(10), 2005–2014. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19971205)66:10<2005::aid-app17>3.0.co;2-2.
- [109] Fasce, Laura Alejandra; Comportamiento mecánico de polipropileno modificado con una poliolefina elastomérica; Sociedad Argentina de Materiales; Revista SAM; 2; 2; 12-2005; 30-40.
- [110] Jain, A. K., Nagpal, A. K., Singhal, R., & Gupta, N. K. (2000). Effect of dynamic crosslinking on impact strength and other mechanical properties of polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(12), 2089–2103. doi:10.1002/1097-4628(20001213)78:12<2089::aid-app50>3.0.co;2-h.
- [111] Lara Porras, A.M. (2000). “Diseño Estadístico de Experimentos, Análisis de la Varianza y Temáticas Relacionadas: Tratamiento Informático mediante SPSS.” Proyecto Sur de Ediciones.
-

[112] Calvo Rosales, I. (2021). “Estudio de la gestión de RSU y el circuito de plásticos post consumo en Mar del Plata”. *Trabajo Final de la Carrera de Grado en Ingeniería en Materiales*, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata.

El presente trabajo final no podría haberse hecho sin la ayuda y el aporte de todas las personas que nos dieron una mano, y nos brindaron la posibilidad de seguir adelante en estos tiempos tan cambiantes.

Agradecemos a nuestras directoras, a nuestros colegas, a las instituciones correspondientes, a nuestros compañeros, a nuestros amigos, a nuestros familiares y a todos aquellos que se hicieron presente, que no dudaron en acompañarnos para hacerle frente a las adversidades y poder completar la meta final de alcanzar uno de los mayores logros académicos y personales que una persona puede aspirar en estos tiempos modernos.

Recordamos con mucho cariño a aquellos que ya no están entre nosotros, y a todos a quienes el tiempo y las estaciones nos han hecho perder contacto.

A todos ustedes, no más que decirles gracias de corazón por estar y ser quienes son, y que, así como a nosotros con este proyecto, puedan en su futuro alcanzar con esfuerzo, dedicación y mucha constancia las metas y aspiraciones que los lleven a las estrellas...