



**Universidad De Concepción**  
**Facultad de Ingeniería**  
**Departamento de Ingeniería Química**



**COMPUESTOS DE CAUCHO REFORZADOS CON CELULOSA  
NANOFIBRILADA**

POR

**Fernanda Camila Novoa Herrera**

Memoria de Título presentada a la facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para  
optar al título profesional de Ingeniera Civil Química.

Profesores Guía

Miguel A. Pereira Soto

Patricia Castaño Rivera (Ing)

Alexandra Soto Arriagada (Ing)

Profesor Comisión

Oscar Valerio González

Enero, 2023  
Concepción (Chile)

*A mi familia, que durante este camino siempre me brindó su apoyo incondicional.*

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero agradecer a Dios y al Universo, por guiarme, escucharme y permitirme llegar a este momento. Gracias, gracias, gracias.

A mis padres, Ruth y Patricio, gracias por inculcarme la perseverancia, por haberme entregado las herramientas y valores para desarrollarme como la persona que soy el día de hoy. Gracias por tanto apañe durante todos estos años, por darme ánimos, motivación y su apoyo constante, por brindarme tranquilidad siempre que lo necesité y por entregarme su amor incondicional día a día.

A mi hermano, sobrinos, tíos/as, primos/as y abueli que me han apoyado en este largo camino y siempre están presentes. A mi tío Chalo y a mi abuelita, sé que ambos me cuidan y se alegrarán de mis logros desde el cielo.

A mi Matito, que llego para quedarse estos últimos años de mi vida universitaria, gracias por estar siempre presente para mí, por todo tu amor, apoyo y por motivarme siempre durante este periodo.

A mis amigas de la vida, por apoyarme y siempre mandarme las mejores vibras durante mi vida universitaria, sobre todo cuando tenía certámenes, sus mensajes eran cábala. En especial a Camila y Valentina, por estar constantemente presentes y siempre darme ánimos.

A mis amigos y compañeros que me brindó este paso por la universidad, gracias a ustedes este camino se hizo más ameno, gracias por estar en los buenos y malos momentos, por todas las risas, días enteros de estudios, celebraciones, su apoyo, cafecitos post almuerzos y por su apañe incondicional durante todos estos años. Antonia, Analee, Santana, Vicente y Nathalie, los quiero y atesoro su amistad.

A mi profesor guía, Miguel Pereira, por su buena disposición, apoyo y orientación para el desarrollo de esta tesis.

A mi profesional tutor, Patricia Castaño, por brindarme su supervisión y apoyo a lo largo de esta tesis, por su buena disposición, orientación y ayuda tanto en lo teórico, como en lo experimental.

A Alexandra Soto, por su amabilidad, buena disposición, orientación y ayuda.

Al Laboratorio de Elastómeros de la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) por darme la oportunidad de aprender mucho durante este proceso y por el conocimiento adquirido. A Karen Gálvez, Eduardo Troncoso y Luis Troncoso, por sus explicaciones, ayuda, buena onda, paciencia y apoyo durante mi estancia en UDT.

Al Laboratorio de Productos Forestales (LPF) del Departamento de Ingeniería Civil Química y a todo su personal, por el aprendizaje adquirido y su buena acogida durante mi estancia en el lab, también les agradezco su buena disposición y ayuda. En especial a Carla Riffo, por su buena voluntad, paciencia y la gran ayuda que me brindo durante mi paso por el LPF.

Por último, a todas las personas que han sido parte de mi vida, en especial durante mi paso por la universidad, les expreso mi gratitud.

## Resumen

En la industria del caucho, el negro de humo y la sílice son los reforzantes más utilizados, sin embargo, sus procesos productivos consumen grandes cantidades de energía y no son amigables con el medio ambiente. A partir de este problema, surge la necesidad de buscar nuevos reforzantes que posean características como la biodegradabilidad, fácil disponibilidad y que su producción no presente un deterioro significativo para el medio ambiente, siendo la nanocelulosa y en particular, la celulosa nanofibrilada, una llamativa alternativa como reemplazo a los reforzantes convencionales. A partir de lo anterior, el objetivo esta investigación fue estudiar el efecto de la celulosa nanofibrilada como reforzante en compuestos de caucho natural y sus propiedades físico-mecánicas, evaluando el efecto del grado de fibrilación de la celulosa nanofibrilada, como también el efecto de la concentración de esta en los compuestos de caucho, para finalmente comparar los resultados obtenidos con compuestos formulados a partir de reforzantes convencionales. Para lo anterior, se preparó celulosa nanofibrilada mediante un tratamiento mecánico-enzimático a partir de pulpa kraft blanqueada de eucalipto, de las cuales se obtuvieron nanofibras de celulosa de distintos grados de fibrilación con 0, 4 y 12 pasadas por un homogeneizador. Por otra parte, todos compuestos de celulosa nanofibrilada con caucho natural se prepararon mediante mezclado en solución y se obtuvieron coágulos de los nanocompuestos mediante coagulación con ácido acético. Para la caracterización de los compuestos se obtuvieron sus propiedades reométricas, propiedades físicas, ensayos de abrasión, ensayos de tracción-elongación, análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétricos (TGA). Para el efecto del grado de fibrilación de la celulosa nanofibrilada en los compuestos de caucho, se obtuvieron mejores resultados en las propiedades físico-mecánicas para el compuesto con nanofibras sin homogeneizar, traducándose en una ventaja desde un punto de vista energético, económico y de procesabilidad. En particular, el nanocompuesto con la nanofibra menos fibrilada logró mejorar el torque máximo al 33,5%, la dureza al 23,4%, el módulo al 300% al 93,2%, en comparación a un compuesto de caucho natural sin reforzar. En general, no se presentaron resultados significativamente mejores para los compuestos con las nanofibras de mayor grado de fibrilación, debido a una dispersión no óptima producto de la mayor interacción entre las nanofibras, por sobre la interacción entre las nanofibras y la matriz de caucho, generando posibles aglomerados y concluyendo que no es necesario refinar las nanofibras de celulosa. Para el efecto de la concentración se prepararon compuestos con 5, 10, 15 y 30 phr de celulosa nanofibrilada sin homogeneizar, solo hasta 15 phr aumentó el efecto reforzante, ya que a la mayor concentración disminuyeron las propiedades producto de la posible aglomeración de las fibras en la matriz del caucho. En particular, los compuestos con 10 y 15 phr presentaron mejores resultados. Para el compuesto con 10 phr el torque máximo aumentó el 43,1% y para la dureza el 34,4% con respecto al compuesto sin reforzar. Mientras que el compuesto con 15 phr aumentó la resistencia a la tracción al 37,6% y el módulo al 300% en 154,7% con respecto al compuesto de caucho natural sin reforzar. Por último, se compararon los compuestos con 10 y 15 phr de celulosa nanofibrilada con compuestos con 30 phr de sílice y 30 phr de negro de humo. Solo en la pérdida de volumen por abrasión el uso de nanocelulosa no presenta resultados favorables, lo que plantea como desafío mejorar sus resultados en próximos estudios, mediante una mejor compatibilidad nanofibra-caucho. Mientras que para las otras propiedades físico-mecánicas comparadas, se obtuvieron valores similares a los de los reforzantes convencionales e incluso mejores en los nanocompuestos, convirtiendo a la celulosa nanofibrilada en un prometedor e innovador reforzante para los compuestos de caucho natural.

## Abstract

In the rubber industry, carbon black and silica are the most used reinforcing agents; however, their production processes consume large amounts of energy and are not environmentally friendly. From this problem, the need arises to look for new reinforcing agents that have characteristics such as biodegradability, easy availability and with a production process that does not generate a significant deterioration for the environment, being the nanocellulose and in particular, the nanofibrillated cellulose, a striking alternative as a replacement for conventional reinforcing agents. Based on the above, the objective of this research was to study the effect of nanofibrillated cellulose as a reinforcing agent in natural rubber compounds and their physical-mechanical properties, evaluating the effect of the degree of fibrillation of nanofibrillated cellulose, as well as the effect of the concentration of nanofibrillated cellulose in the rubber compounds, to finally compare the results obtained with compounds formulated from conventional reinforcing agents. For this purpose, nanofibrillated cellulose was prepared by means of a mechanical-enzymatic treatment from bleached Eucalyptus kraft pulp, from which cellulose nanofibers of different degrees of refinement were obtained with 0, 4 and 12 passes through a homogenizer. On the other hand, all composites of nanofibrillated cellulose with natural rubber were prepared by mixing in solution and coagulates of the nanocomposites were obtained by coagulation with acetic acid. For the characterization of the composites, their rheometric properties, physical properties, abrasion tests, tensile-elongation tests, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA) were obtained. For the effect of the degree of fibrillation of nanofibrillated cellulose in rubber composites, better results in physico-mechanical properties were obtained for the composite with unrefined nanofibers, translating into an advantage from an energetic, economic and processability point of view. In particular, the nanocomposite with the less refined nanofiber achieved improved peak torque at 33.5%, hardness at 23.4%, modulus at 300% at 93.2%, compared to an unreinforced natural rubber composite. In general, the results were not significantly better for the composites with the nanofibers of higher degree of refinement, due to a non-optimal dispersion resulting from the greater interaction between the nanofibers, over the interaction between the nanofibers and the rubber matrix, generating possible agglomerates and concluding that it is not necessary to refine the cellulose nanofibers. For the effect of concentration, compounds were prepared with 5, 10, 15 and 30 phr of unrefined nanofibrillated cellulose, only up to 15 phr increased the reinforcing effect, since the higher the concentration, the properties decreased due to the agglomeration of the fibers in the rubber matrix. In particular, the compounds with 10 and 15 phr showed better results. For the compound with 10 phr the maximum torque increased by 43.1% and for the hardness by 34.4% with respect to the unreinforced compound. While the compound with 15 phr increased the tensile strength by 37.6% and the modulus at 300% to 154.7% with respect to the unreinforced natural rubber compound. Finally, the composites with 10 and 15 phr of nanofibrillated cellulose were compared with composites with 30 phr of silica and 30 phr of carbon black. Only in the loss of volume due to abrasion did the use of nanocellulose not show favorable results, which poses the challenge of improving its results in future studies, through better nanofiber-rubber compatibility. While for the other physico-mechanical properties compared, similar values were obtained to those of conventional reinforcing agents and even better in the nanocomposites, making nanofibrillated cellulose a promising and innovative reinforcing agent for natural rubber composites.

## Nomenclatura

<b>Sigla</b>	<b>Definición</b>
CN	Nanocelulosa
CNB	Celulosa nanobacteriana
CNC	Celulosa nanocristalina
CNF	Celulosa nanofibrilada
NH	Negro de humo
NR	Caucho natural
Phr	Partes por cien de caucho
PKBE	Pulpa Kraft Blanqueada de Eucalipto
SI	Sílice
S'max	Torque máximo
S'min	Torque mínimo
Tc90	Tiempo en el que se lleva a cabo un 90% de la vulcanización
Tc100	Tiempo de vulcanización completa
Ts2	Tiempo de inicio de vulcanización o scorch

## Tabla de contenido

Agradecimientos.....	iii
Resumen .....	iv
Abstract .....	v
Nomenclatura .....	vi
1 Introducción.....	1
2 Objetivos.....	2
2.1 Objetivo general .....	2
2.2 Objetivos específicos.....	2
3 Marco teórico.....	3
3.1 Caucho Natural.....	3
3.2 Compuestos de caucho natural .....	4
3.2.1 Proceso de fabricación de compuestos de caucho natural.....	6
3.3 Propiedades de los compuestos de caucho .....	8
3.3.1 Propiedades reométricas.....	8
3.3.2 Propiedades físico-mecánicas.....	9
3.4 Materiales reforzantes.....	11
3.4.1 Negro de humo .....	12
3.4.2 Sílice.....	14
3.4.3 Nanocelulosa.....	15
4 Metodología.....	21
4.1 Materiales .....	21
4.2 Preparación de celulosa nanofibrilada (CNF).....	21
4.2.1 Preparación de la pulpa .....	22
4.2.2 Preparación de la celulosa nanofibrilada.....	22
4.3 Caracterización de la celulosa nanofibrilada (CNF).....	23
4.4 Preparación de los compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada (CNF) .....	25
4.4.1 Acondicionamiento de la celulosa nanofibrilada (CNF).....	26
4.4.2 Inserción de las nanofibras de celulosa (CNF) en el látex de caucho natural .....	26
4.4.3 Masticación y mezclado .....	27
4.5 Vulcanización de los compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada (CNF) .....	28
4.5.1 Obtención de probetas para caracterización de los compuestos de caucho .....	29
4.6 Caracterización de los compuestos de caucho.....	29

4.6.1	Propiedades reométricas.....	29
4.6.2	Propiedades físicas y mecánicas.....	30
4.6.3	Propiedades estructurales .....	32
4.6.4	Propiedades térmicas.....	33
5	Resultados y discusión.....	34
5.1	Caracterización de la celulosa nanofibrilada (CNF).....	34
5.2	Preparación de los compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada a distinto grado de refinación. ....	35
5.3	Caracterización de los compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada a distinto grado de refinación. ....	36
5.3.1	Propiedades estructurales .....	36
5.3.2	Propiedades reométricas.....	39
5.3.3	Propiedades físicas, mecánicas y de resistencia a la abrasión.....	41
5.3.4	Propiedades térmicas.....	45
5.4	Caracterización de los compuestos de caucho con distintas concentraciones de celulosa nanofibrilada.....	47
5.4.1	Propiedades estructurales .....	47
5.4.2	Propiedades reométricas.....	51
5.4.3	Propiedades físicas, mecánicas y de resistencia a la abrasión.....	53
5.4.4	Propiedades térmicas.....	56
5.4.5	Comparación del uso de CNF con reforzantes convencionales: Negro de humo y sílice. 57	
6	Conclusiones .....	59
7	Referencias.....	60
8	Anexos .....	69
8.1	Formulación y metodología de los compuestos SI30-NR y NH30-NR. ....	69
8.1.1	Formulación para los compuestos SI30-NR Y NH30-NR. ....	69
8.1.2	Metodología para la obtención del compuesto SI30-NR. ....	69
8.1.3	Metodología para la obtención del compuesto NH30-NR. ....	70
8.2	Rendimiento del método de coagulación con ácido acético para compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación.....	70
8.3	Análisis ANOVA para las distintas propiedades de los compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación. ....	71
8.3.1	S'max .....	71
8.3.2	S'min .....	72



8.3.3	Tc90.....	72
8.3.4	Ts2.....	73
8.3.5	Dureza .....	74
8.3.6	Densidad.....	74
8.3.7	Pérdida de volumen por abrasión .....	75
8.3.8	Resistencia a la tracción .....	76
8.3.9	Alargamiento a la rotura.....	77
8.3.10	Módulo al 300% .....	77
8.4	Análisis elemental EDS para un compuesto de solo NR.....	78
8.5	Análisis ANOVA para las distintas propiedades de los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.....	79
8.5.1	Ts2.....	79
8.5.2	Tc90.....	80
8.5.3	S'max .....	81
8.5.4	S'min .....	82
8.5.5	Dureza .....	83
8.5.6	Densidad.....	84
8.5.7	Pérdida de volumen por abrasión .....	85
8.5.8	Resistencia a la tracción .....	86
8.5.9	Alargamiento a la rotura.....	87
8.5.10	Módulo al 300% .....	88
8.6	Análisis ANOVA en la comparación de las propiedades de los compuestos de CNF con los compuestos con reforzantes convencionales. ....	89
8.6.1	Dureza .....	89
8.6.2	Módulo al 300% .....	90
8.7	Reflexión socioambiental .....	91

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Formulación típica de un compuesto de caucho (Fuente: AppleRubber, 2013). .....	5
<b>Tabla 2.</b> Tipos de rellenos en la industria del caucho (Fuente: Roy et al., 2020). .....	12
<b>Tabla 3.</b> Resumen de los diferentes tipos de CN (Fuente: Adaptada de Low et al., 2021). .....	16
<b>Tabla 4.</b> Muestras de CNF según número de pasadas por el homogeneizador .....	23
<b>Tabla 5.</b> Formulación de los compuestos de caucho con CNF de distinto grado de refinación. Las concentraciones estan expresadas en partes por cien de caucho (phr). .....	25
<b>Tabla 6.</b> Formulación de los compuestos de caucho con CNF de igual grado de refinación, a distinta concentración. Las concentraciones están expresadas en partes por cien de caucho (phr). .....	26
<b>Tabla 7.</b> Tamaño de la celulosa nanofibrilada según su grado de refinación. ....	34
<b>Tabla 8.</b> Tamaño de la celulosa nanofibrilada para la preparación de los compuestos de caucho natural con distinta concentración de CNF. ....	34
<b>Tabla 9.</b> Parámetros de vulcanización de los compuestos NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	39
<b>Tabla 10.</b> Resultados de ensayos de dureza, densidad y pérdida de volumen por abrasión para los compuestos de CNF con distinto grado de refinación. ....	41
<b>Tabla 11.</b> Propiedades mecánicas del ensayo de tracción para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	43
<b>Tabla 12.</b> Análisis TGA para los compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación... ..	45
<b>Tabla 13.</b> Resultados del análisis elemental del espectro 11 del compuesto CNF05-NR. ....	50
<b>Tabla 14.</b> Resultados del análisis elemental de los espectros 12,13 y 14 del compuesto CNF05-NR. ....	50
<b>Tabla 15.</b> Parámetros de vulcanización de los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	51
<b>Tabla 16.</b> Resultados de ensayos de dureza, densidad y abrasión para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	53
<b>Tabla 17.</b> Propiedades mecánicas del ensayo de tracción para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	54
<b>Tabla 18.</b> Análisis TGA para los compuestos de NR reforzados con distinta concentración de CNF. ....	56
<b>Tabla 19.</b> Tabla comparativa de las propiedades mecánicas entre los compuestos reforzados con celulosa nanofibrilada CNF010-NR, CNF015-NR y los compuestos con reforzantes convencionales SI30-NR y NH30-NR. ....	57
<b>Tabla 20.</b> Formulación de los compuestos SI30-NR y NH30-NR. Las concentraciones están expresadas en partes por cien de caucho (phr). ....	69
<b>Tabla 21.</b> Rendimiento del método de coagulación con ácido acético para compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación. ....	70
<b>Tabla 22.</b> Tabla ANOVA de S'max para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	71
<b>Tabla 23.</b> Diferencias estadísticamente significativas para S'max entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	71
<b>Tabla 24.</b> Tabla ANOVA de S'min para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	72

<b>Tabla 25.</b> Diferencias estadísticamente significativas para S'min entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	72
<b>Tabla 26.</b> Tabla ANOVA de tc90 para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	72
<b>Tabla 27.</b> Diferencias estadísticamente significativas para S'min entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	73
<b>Tabla 28.</b> Tabla ANOVA de ts2 para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	73
<b>Tabla 29.</b> Diferencias estadísticamente significativas para ts2 entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	73
<b>Tabla 30.</b> Tabla ANOVA de dureza para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	74
<b>Tabla 31.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la dureza entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	74
<b>Tabla 32.</b> Tabla ANOVA de densidad para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	74
<b>Tabla 33.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la densidad entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	75
<b>Tabla 34.</b> Tabla ANOVA para la pérdida de volumen por abrasión para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	75
<b>Tabla 35.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la pérdida de volumen por abrasión entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	75
<b>Tabla 36.</b> Tabla ANOVA para la resistencia a la tracción para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	76
<b>Tabla 37.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la resistencia a la tracción entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	76
<b>Tabla 38.</b> Tabla ANOVA para el alargamiento a la rotura para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	77
<b>Tabla 39.</b> Diferencias estadísticamente significativas para el alargamiento a la rotura entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	77
<b>Tabla 40.</b> Tabla ANOVA para el módulo al 300% para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	77
<b>Tabla 41.</b> Diferencias estadísticamente significativas para el módulo al 300% entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	78
<b>Tabla 42.</b> Resultados del análisis elemental del espectro 3 del compuesto de NR. ....	79
<b>Tabla 43.</b> Tabla ANOVA de ts2 para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	79
<b>Tabla 44.</b> Diferencias estadísticamente significativas para ts2 entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF. ....	80
<b>Tabla 45.</b> Tabla ANOVA de tc90 para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	80
<b>Tabla 46.</b> Diferencias estadísticamente significativas para tc90 entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF. ....	81

<b>Tabla 47.</b> Tabla ANOVA de S'max para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	81
<b>Tabla 48.</b> Diferencias estadísticamente significativas para S'max entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.....	82
<b>Tabla 49.</b> Tabla ANOVA de S'min para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	82
<b>Tabla 50.</b> Diferencias estadísticamente significativas para S'min entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.....	83
<b>Tabla 51.</b> Tabla ANOVA de Dureza para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	83
<b>Tabla 52.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la dureza entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF. ....	84
<b>Tabla 53.</b> Tabla ANOVA de Densidad para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	84
<b>Tabla 54.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la densidad entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF. ....	85
<b>Tabla 55.</b> Tabla ANOVA de pérdida de volumen por abrasión para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. ....	85
<b>Tabla 56.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la pérdida de volumen por abrasión entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF. ....	86
<b>Tabla 57.</b> Tabla ANOVA de resistencia a la tracción para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.....	86
<b>Tabla 58.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la resistencia a la tracción entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.....	87
<b>Tabla 59.</b> Tabla ANOVA de alargamiento a la rotura para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.....	87
<b>Tabla 60.</b> Diferencias estadísticamente significativas para el alargamiento a la rotura entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.....	88
<b>Tabla 61.</b> Tabla ANOVA de alargamiento a la rotura para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.....	88
<b>Tabla 62.</b> Diferencias estadísticamente significativas para el módulo al 300% entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.....	89
<b>Tabla 63.</b> Tabla ANOVA para la dureza para la comparación entre los compuestos de NR con CNF y con reforzantes convencionales.....	89
<b>Tabla 64.</b> Diferencias estadísticamente significativas para la dureza entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF y los compuestos de NR con reforzantes convencionales. ....	90
<b>Tabla 65.</b> Tabla ANOVA para el módulo al 300% para la comparación entre los compuestos de NR con CNF y con reforzantes convencionales. ....	90
<b>Tabla 66.</b> Diferencias estadísticamente significativas para el módulo al 300% entre pares de compuesto, para la comparación entre los compuestos de NR con CNF y con reforzantes convencionales. ....	90

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura del caucho natural.....	3
<b>Figura 2.</b> Estructura del látex de NR. (A) Vista superficial de la partícula del látex de NR. (B) Corte transversal de la partícula de látex de NR (Fuente: Gutiérrez, 2017). .....	4
<b>Figura 3.</b> Estructura molecular del caucho antes y después de la vulcanización con azufre. (Fuente: Urrego, 2017) .....	7
<b>Figura 4.</b> Tipos de enlaces que se pueden producir en la vulcanización. (Fuente: Akiba & Hashim, 1997).....	8
<b>Figura 5.</b> Curva Típica Reométrica (Fuente: Mansilla, 2012). .....	9
<b>Figura 6.</b> Curva de tensión-elongación de compuestos de caucho (Fuente: Low et al., 2021).....	10
<b>Figura 7.</b> Estructura química de la celulosa (Fuente: Tayeb et al., 2018).....	16
<b>Figura 8.</b> Representación del proceso de coagulación. A) NR estabilizado en amoníaco y CNF disuelta en amoníaco. B) Adición de coagulante catiónico neutraliza la membrana del NR y altera la estabilidad coloidal. C) Rompimiento de la membrana de NR, atrapamiento de la CNF en la matriz de caucho y coagulación. (Fuente: Adaptada de Mekonnen et al., 2019).....	20
<b>Figura 9.</b> Esquema general de la metodología .....	21
<b>Figura 10.</b> Esquema resumen del procedimiento de preparación y caracterización de la CNF.....	24
<b>Figura 11.</b> Equipo MDR 3000 BASIC.....	28
<b>Figura 12.</b> Prensa hidráulica ZL-3022.....	28
<b>Figura 13.</b> Probetas para caracterización. A) Probeta para ensayo de densidad, dureza y abrasión. B) Probeta para ensayo de tracción-elongación. ....	29
<b>Figura 14.</b> Balanza analítica AS 220.R2 implementada con kit de densidad.....	30
<b>Figura 15.</b> Durómetro digital EHS Tipo A.....	30
<b>Figura 16.</b> Abrasímetro Gibitre.....	31
<b>Figura 17.</b> Dinamómetro Smar Tens 005.....	31
<b>Figura 18.</b> Equipo Bruker Alpha.....	32
<b>Figura 19.</b> Microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM-6380 LV .....	32
<b>Figura 20.</b> Equipo NETZSCH TG 209 F3 .....	33
<b>Figura 21.</b> Esquema resumen del procedimiento de preparación y caracterización de los compuestos de caucho natural reforzados con CNF. ....	33
<b>Figura 22.</b> A) Mezcla en solución de CNF y látex de NR. B) Coágulo y remanente de los compuestos coagulados con ácido acético. C) Remanente del compuesto coagulado.....	35
<b>Figura 23.</b> FTIR-ATR de la celulosa nanofibrilada. ....	36
<b>Figura 24.</b> FTIR-ATR de los coágulos de los compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación.....	36
<b>Figura 25.</b> Micrografías obtenidas por SEM, 150 X, 20 kV. A) Compuesto NR. B) Compuesto CNF0-NR. C) Compuesto CNF4-NR. D) Compuesto CNF12-NR. ....	37
<b>Figura 26.</b> Micrografías obtenidas por SEM, 2000 X, 20 kV. A) Compuesto NR. B) Compuesto CNF0-NR. C) Compuesto CNF4-NR. D) Compuesto CNF12-NR. ....	38
<b>Figura 27.</b> Curvas reométricas de los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación. ....	39
<b>Figura 28.</b> Curvas de tensión-elongación de los compuestos de NR con CNF de distinto grado de refinación. (A modo de representación y para efectos comparativos, se grafica la curva más representativa del ensayo realizado por triplicado para cada compuesto.) .....	43

<b>Figura 29.</b> A) Análisis termogravimétrico de los compuestos de NR reforzados con CNF a distinto grado de refinación. B) Termogravimetría diferencial de los compuestos de NR reforzados con CNF a distinto grado de refinación. ....	45
<b>Figura 30.</b> FTIR-ATR de los coágulos de los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF. ....	47
<b>Figura 31.</b> Micrografías obtenidas por SEM, 150 X, 20 kV. A) Compuesto NR. B) Compuesto CNF05-NR. C) Compuesto CNF010-NR. D) Compuesto CN015-NR. E) Compuesto CNF030-NR. ....	48
<b>Figura 32.</b> Micrografías obtenidas por SEM, 2000 X, 20 kV. A) Compuesto NR. B) Compuesto CNF05-NR. C) Compuesto CNF010-NR. D) Compuesto CN015-NR. E) Compuesto CNF030-NR. ....	49
<b>Figura 33.</b> Micrografía del compuesto CNF05-NR, con distintos espectros a analizar elementalmente. ....	50
<b>Figura 34.</b> Curvas reométricas de los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. .	51
<b>Figura 35.</b> Curvas de tensión-deformación de los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. (A modo de representación y para efectos comparativos, se grafica la curva más representativa del ensayo realizado por triplicado para cada compuesto). ....	54
<b>Figura 36.</b> A) Análisis termogravimétrico de los compuestos de NR reforzados con distintas concentraciones de CNF. B) Termogravimetría diferencial de los compuestos de NR reforzados con distintas concentraciones de CNF. ....	56
<b>Figura 37.</b> Micrografía del compuesto de NR, con el espectro 3 a analizar elementalmente. ....	78
<b>Figura 38.</b> Peaks del análisis elemental del espectro 3 de un compuesto de NR. ....	79

# 1 Introducción

El caucho natural (NR) es un polímero que se obtiene del látex del árbol *Hevea Brasiliensis* y es el caucho más antiguo conocido. Este biopolímero tiene gran importancia económica y social, ya que se utiliza en más de cincuenta mil productos diferentes y sus aplicaciones aún están en expansión (Rippel & Galembeck, 2009). Dentro de sus usos más comunes se encuentra la fabricación de neumáticos, guantes, suelas de zapatos, correas transportadoras, entre otros. Según la base de datos Knoema, la producción mundial de caucho natural el año 2021 fue de alrededor de 14 millones de toneladas. La mayor parte del caucho natural se produce en Asia, especialmente en Tailandia, Indonesia y Malasia. Dentro de las propiedades del caucho natural se encuentra su excelente resiliencia, su nula conductividad eléctrica y térmica y su flexibilidad a bajas temperaturas, una propiedad a destacar es su naturaleza elástica, es decir, se puede deformar considerablemente sin romperse, por lo tanto, el caucho natural tiene naturaleza elastomérica.

Para la elaboración de productos de caucho, se deben formular compuestos de caucho en los que se añaden una variedad de aditivos durante su fabricación, como rellenos, reforzantes, auxiliares, acelerantes, vulcanizantes, etc. De los anteriores, los reforzantes tienen como objetivo mejorar la resistencia mecánica del elastómero, otorgando mayor vida útil y mejores propiedades mecánicas a los compuestos de caucho natural. En la industria del caucho, el negro de humo y la sílice son los refuerzos más utilizados, sin embargo, estos reforzantes requieren un largo tiempo de procesamiento durante su producción y no son amigables con el medio ambiente, ya que sus procesos de producción consumen cantidades sustanciales de energía, provienen de recursos no renovables a un corto plazo; en particular, el negro de humo se obtiene a partir de la combustión incompleta de hidrocarburos y, según la Agencia Internacional de Energía, en el año 2007 se estimó que para producir 1 tonelada de negro de humo, se emiten 2,4 toneladas de dióxido de carbono.

A partir de lo anterior, ha surgido la necesidad y el creciente interés en la búsqueda de nuevos sustitutos sustentables a los refuerzos convencionales para aplicaciones de caucho. Dentro de estas alternativas sustentables, existe un interés considerable en el uso de las nanofibras de celulosa, un material orgánico con un atractivo potencial reforzante. La celulosa corresponde al polímero biológico más abundante en nuestro planeta y puede obtenerse de diversas fuentes vegetales. Las nanofibras de celulosa, un material nanométrico compuesto de celulosa, han sido una importante área de estudio por parte de la comunidad científica, ya que posee propiedades como su alta relación de aspecto, baja densidad, biodegradabilidad y buenas propiedades mecánicas, de modo que en la actualidad han surgido varios estudios donde se utiliza nanocelulosa para el refuerzo de caucho natural (Kazemi et al., 2022; Zhou et al., 2015). Un desafío importante al usar nanocelulosa como reforzante es mejorar la compatibilidad entre la fibra, de naturaleza hidrófila, y el caucho natural, de naturaleza hidrófobo; sin embargo, los avances recientes en investigación muestran la destreza de la nanocelulosa para lograr o superar el rendimiento de refuerzo actual de los reforzantes convencionales (Low et al., 2021). Por lo tanto, se pueden producir compuestos de caucho natural con propiedades mecánicas prometedoras a partir de alternativas verdes para su producción.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

- Estudiar el efecto de la celulosa nanofibrilada (CNF) como reforzante en compuestos de caucho natural y sus propiedades físico-mecánicas.

### **2.2 Objetivos específicos**

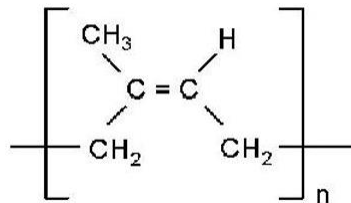
- Evaluar el efecto del grado de fibrilación de la celulosa nanofibrilada en las propiedades mecánicas del caucho natural.
- Evaluar el efecto de distintas concentraciones de celulosa nanofibrilada como reforzante en las propiedades mecánicas del compuesto de caucho natural y comparar con reforzantes convencionales de uso comercial.



### 3 Marco teórico

#### 3.1 Caucho Natural

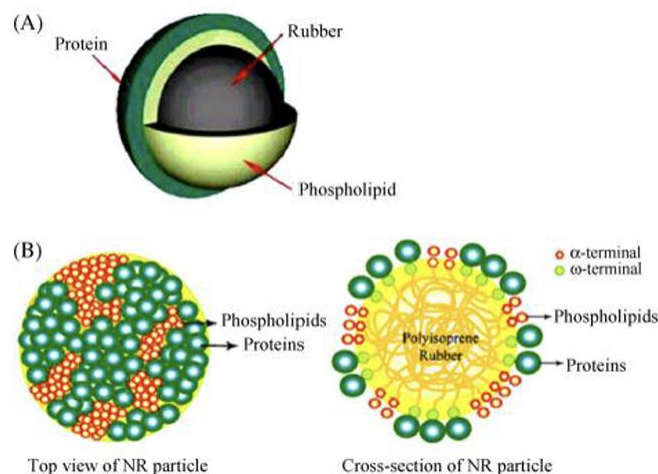
El caucho natural (NR) o cis-1,4-poliisopreno es un biopolímero elástico, se puede definir como un material macromolecular que, luego de ser deformado por un esfuerzo considerable, al cesar el esfuerzo regresa rápidamente a su forma y dimensión inicial (Cartaya, 2004). Está compuesto por secuencias muy largas de su monómero, cis-1,4-isopreno (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), y otros componentes como proteínas, minerales, carbohidratos y lípidos, que brindan un papel esencial en las propiedades del caucho (Céline Bottier et al., 2018; Samonek et al., 2021).



*Figura 1. Estructura del caucho natural*

El caucho natural se obtiene de una emulsión lechosa conocida como látex, la cual se extrae principalmente de la *Hevea Brasiliensis*, especie originaria del Amazonas, pero que actualmente se cultiva en gran parte del sudeste asiático. Este material posee buenas propiedades dieléctricas (mal conductor de la electricidad), excelente resiliencia, elevada capacidad de amortiguación y buena resistencia al desgarró. Es químicamente resistente a ácidos inorgánicos no oxidantes, álcalis y sales, sin embargo, debido a su doble enlace es propenso a reaccionar con productos químicos oxidantes, como el oxígeno atmosférico, el ozono, aceites, benceno y cetonas (Gutiérrez, 2017). Por lo tanto, el caucho natural es un material prometedor para aplicaciones que requieran alta resistencia a la abrasión y al desgaste, resistencia eléctrica y propiedades amortiguadoras.

El látex de caucho natural posee una estabilidad coloidal a pH básico, mientras que la coagulación del látex ocurre a pH ácido, esto se explica según la estructura del látex de NR (figura 2), ya que la partícula de caucho es generalmente de forma esférica conformada por un núcleo hidrófobo de poliisopreno rodeado por una capa lipoproteica compleja. La superficie que rodea la partícula de caucho contiene tanto cargas positivas como negativas, que han sido estudiadas por movilidad electroforética; las cargas negativas se atribuyen a la ionización del grupo carboxílico absorbido en las moléculas de fosfolípidos, y las cargas positivas se generan por los grupos amino de las proteínas adsorbidas. Del contenido total de proteínas de látex fresco, sobre el 20 % se adsorbe sobre las partículas de caucho. Las proteínas y los fosfolípidos adsorbidos en las partículas de caucho imparten una carga negativa neta, contribuyendo estabilidad coloidal del látex.



**Figura 2.** Estructura del látex de NR. (A) Vista superficial de la partícula del látex de NR. (B) Corte transversal de la partícula de látex de NR (Fuente: Gutiérrez, 2017).

Entre los diferentes tipos de caucho natural que se producen actualmente, se encuentra el caucho natural en bloque, los crepés, el látex de caucho natural, el caucho natural epoxidizado y el caucho natural termoplástico (Beliczky & Fajen, 1998), por nombrar algunos. El látex de NR es comercializado industrialmente mediante estabilizantes cuya función es mantener la dispersión coloidal y prevenir su coagulación espontánea (Peláez et al., 2014), ya que al fluir del árbol tiene un pH neutro, pero la acción de enzimas y bacterias lo vuelven ácido y tiende a coagular prematuramente. El estabilizante de látex de NR más utilizado en la industria es el amoníaco, tanto para su almacenamiento y transporte, debido a que además de permitir la estabilidad de la suspensión coloidal (producto de mantener básico el pH del látex de NR), posee propiedades bactericidas y desactiva iones de magnesio (Neira, 2017).

Dentro de los usos comunes del caucho natural se encuentran neumáticos, acoplamientos, soportes para puentes y para la construcción, calzados (suelas), mangueras, revestimientos, rodillos, correas transportadoras, guantes, productos de ingeniería, adhesivos, entre otros.

### 3.2 Compuestos de caucho natural

Las formulaciones de los compuestos de caucho incluyen una variedad de componentes orgánicos e inorgánicos, los que se mezclan para formar un compuesto con propiedades y características específicas. La selección y cantidad de componentes a agregar en la formulación de un compuesto de NR depende de las propiedades requeridas para el producto final a obtener según las necesidades del consumidor. Una formulación típica de un compuesto de caucho se muestra en la tabla 1. Según González (2003), una formulación de compuestos de caucho implica 5 constituyentes claves:

- Base elastomérica: Esta compuesta por materiales viscoelásticos, es decir, que pueden recuperar su forma original después de que se les haya aplicado una fuerza. Puede estar compuesta por cauchos sintéticos, naturales o una mezcla de ellos. La correcta

selección del caucho a utilizar debe tener en consideración las condiciones a las que se someterá el producto final, por ejemplo, exposición a solventes químicos, a altas o bajas temperaturas, a agua de mar, etc.

- **Agentes reforzantes:** Su principal propósito es modificar las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas de los compuestos de caucho, además de alargar su vida útil. Para su selección se debe tener en consideración el tamaño de partícula, el área superficial, la estructura y la actividad superficial. Estos pueden ser orgánicos e inorgánicos, como fibras, nanofibras, nanotubos, sílices, cargas negras (NH), entre otros.
- **Auxiliares:** Son utilizados para reducir la energía y el tiempo de mezclado, mejorar la dispersión de los aditivos en polvo y la homogeneización del caucho, proporcionando elasticidad y mejor procesabilidad. Entre estos se pueden encontrar ablandadores, plastificantes, aceites, ácidos grasos y sales, entre otros.
- **Antidegradantes:** Su función es prevenir que las propiedades finales del compuesto de caucho cambien durante su vida útil, producto de una degradación por oxidación o el ataque del ozono. Dentro de ellos se encuentran antioxidantes y antiozonantes. Los antioxidantes son usados para prevenir la posible degradación de las piezas finales, ya que gran parte de los cauchos pueden ser afectados por oxidación, los factores que aceleran la oxidación son el calor, la luz ultravioleta, humedad, iones metálicos pro-oxidantes. Mientras que los antiozonantes se utilizan para prevenir una degradación en la superficie del caucho al exponerse al ozono.
- **Vulcanizantes:** Son los encargados de formar los enlaces (“puentes”) entre las cadenas poliméricas del caucho (Cruz et al., 2019). Son sustancias químicas que, al reaccionar con las moléculas del caucho forman una red tridimensional entre los segmentos de la cadena, formando enlaces C-C, C-S-C y C-Sx-C; a dicho proceso se le conoce como vulcanización, curado, entrecruzamiento o reticulación. El azufre es uno de los agentes de vulcanización más utilizados en los cauchos insaturados, como es el caso del caucho natural. Además, se tienen sustancias que aportan a la vulcanización, los cuales son los acelerantes -que son utilizados con el fin de disminuir el tiempo de vulcanización, mejorar las propiedades físicas y aumentar la estabilidad al envejecimiento-, y los activadores -que ayudan a aumentar la velocidad de vulcanización reaccionando primero con los acelerantes, y luego activan al azufre comenzar la vulcanización; uno de los más utilizados es el óxido de zinc.

**Tabla 1.** Formulación típica de un compuesto de caucho (Fuente: AppleRubber, 2013).

<b>Material</b>	<b>Composición (phr)*</b>
Caucho	100
Relleno/reforzante	30-60
Antidegradantes	1-3
Aceites	5-30
Vulcanizantes	5-10

\*phr: parts per hundred rubber (partes por cien de caucho)

### 3.2.1 Proceso de fabricación de compuestos de caucho natural

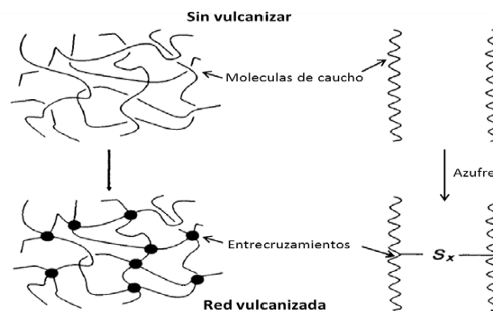
El procesamiento de los compuestos de caucho consta de cuatro fases básicas: (1) masticación, cuando se corta el elastómero y las moléculas se descomponen para facilitar el flujo, (2) mezcla, generalmente realizada inmediatamente después de la masticación, cuando se incorporan aditivos, (3) moldeado de la masa viscosa, por ejemplo, por extrusión o moldeo, y (4) curado, cuando las moléculas de polímero se entrelazan y se fija la forma (Gent, s. f.). Estas fases se describen a continuación:

- **Masticación:** Antes que los aditivos se mezclen con la base elastomérica, ésta se somete al proceso de molienda mecánica llamado masticación, para hacer al caucho más suave, plástico, y viscoso (Textos científicos, 2005). La masticación del NR resulta en el acortamiento de las largas cadenas moleculares de poliisopreno, que disminuye la viscosidad del material (Dimier et al., 2004). Este proceso se realiza en mezcladores de rodillos o mezcladores de cámara cerrada tipo Banbury. El caucho se corta y se ablanda en el espacio entre los dos cilindros del mezclador de rodillos o en el espacio entre las paletas y la pared del mezclador Banbury.
- **Mezclado:** La mezcla se realiza en el mezclador de rodillos o en el tipo Banbury, a veces inmediatamente después de la masticación. Los aditivos por incorporar se agregan a la base elastomérica mediante una acción combinada de cizallamiento y mezcla. Según el formulador, el mezclado se puede realizar en las etapas que se considere apropiadas. Generalmente las etapas corresponden a: adición de auxiliares, adición del reforzante o relleno, homogenización de los auxiliares, reposo de aproximadamente 45 minutos (para que no aumente la temperatura en la mezcla y prevenir una pre-vulcanización), adición de vulcanizantes y homogenización final. El caucho debe estar bien mezclado con los aditivos antes de su uso. Los tiempos de cada etapa, la velocidad y el control de la temperatura son factores claves en la calidad del compuesto final.
- **Conformado:** El conformado consiste en darle la forma al producto de caucho. La conformación se produce mediante cuatro métodos comunes: extrusión, calandrado, revestimiento y moldeo o fundición. Se puede utilizar más de una técnica de conformado, dependiendo del producto final (Blaettler, 2018).
  - **Extrusión:** Consiste en forzar el compuesto de caucho bajo presión, mediante un troquel o molde para obtener la forma deseada.
  - **Calandrado:** Consiste en pasar el caucho a través de una serie de espacios más pequeños entre los rodillos
  - **Revestimiento:** Es la aplicación de una capa de caucho o el empuje del caucho en la tela u otros materiales. Generalmente utilizados para fabricar neumáticos, textiles impermeables, cintas transportadoras, entre otros artículos.
  - **Moldeo:** El compuesto de caucho es introducido en un molde a alta temperatura y presión. La vulcanización del caucho ocurre durante el proceso de moldeo y no como un paso separado.

- Vulcanización: Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del caucho y aumentar su aplicabilidad, se realiza la vulcanización del caucho, que consiste en crear conexiones cruzadas entre las cadenas del polímero y el agente vulcanizante. El agente vulcanizante más común es el azufre, aunque en un sistema de vulcanización se agregan otros aditivos que apoyan el proceso como los mencionados en la sección 3.2. El proceso de vulcanización ocurre a altas temperaturas. La figura 3 muestra la estructura molecular del caucho en la vulcanización con azufre.

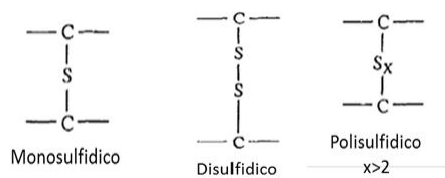
Durante la vulcanización ocurre que las largas cadenas poliméricas de las moléculas de caucho se entrecruzan por las reacciones con el azufre para formar estructuras tridimensionales (Palma, 2016) esta reacción mejora las propiedades del caucho, ya que el caucho sin vulcanizar posee propiedades mecánicas muy bajas y carentes de aplicación en la industria (Penagos, 2017) es viscoso al calentarse, quebradizo cuando se enfría y con tendencia a una degradación temprana. Mientras que al vulcanizarse se convierte en un material más elástico, menos pegajoso y plástico, insoluble y con mayor resistencia al deterioro debido al calor, luz y procesos de envejecimiento (Zhang et al., 2010).

Además, la vulcanización varía según las propiedades y requisitos del producto final, a mayores conexiones cruzadas se obtiene un caucho más duro, ya que disminuye su elasticidad, mientras que, a menores conexiones cruzadas entre los polímeros del caucho, se obtiene un caucho más suave y maleable.



**Figura 3.** Estructura molecular del caucho antes y después de la vulcanización con azufre. (Fuente: Urrego, 2017)

En el vulcanizado sucede una reacción química entre el azufre y los dobles enlaces de carbono del elastómero. Los dobles enlaces de la molécula de caucho permiten la formación de puentes de azufre que unen las cadenas poliméricas del caucho, disminuyendo la movilidad de las cadenas de la molécula. Estos puentes pueden ser de tipo: monosulfídico, disulfídico y polisulfídico (ver figura 4), según la cantidad de átomos de azufre que conforman el puente (Urrego, 2017).



**Figura 4.** Tipos de enlaces que se pueden producir en la vulcanización. (Fuente: Akiba & Hashim, 1997)

### 3.3 Propiedades de los compuestos de caucho

#### 3.3.1 Propiedades reométricas

La vulcanización puede ser estudiada mediante las curvas de vulcanización o curvas reométricas, las que representan la cinética de la formación de enlaces cruzados (o reversión de ellos) en el compuesto de caucho, las que son analizadas a través de un equipo conocido como reómetro.

A partir del reómetro se obtiene una curva isotérmica que representa el torque aplicado sobre el material en función del tiempo. Dentro de la curva se pueden obtener los siguientes parámetros principales (Cardona Vásquez et al., 2019):

- Torque mínimo ( $S'_{\min}$ ): Corresponde al torque asociado a la rigidez elástica mínima del material no vulcanizado, es decir, es el torque más bajo de la curva de vulcanización. El torque mínimo se alcanza luego de un tiempo mínimo e indica el momento en el que empiezan a generarse los puentes. Se relaciona con la viscosidad.
- Tiempo de inicio de vulcanización o scorch ( $T_{s2}$ ): Corresponde al tiempo requerido para que inicie la reacción de vulcanización, también se define como el tiempo necesario para aumentar el torque en dos unidades por encima del torque mínimo. Físicamente, corresponde a una medida de resistencia a la prevulcanización que tiene cada compuesto (Navas, 2012).
- Tiempo de vulcanización completa ( $T_{c100}$ ): Es el tiempo requerido para que se complete la reacción de vulcanización.
- Torque máximo ( $S'_{\max}$ ): Es el valor máximo de torque asociado a la rigidez elástica del material al completar totalmente la reacción de vulcanización y se relaciona con el grado más alto del entrecruzamiento de cadenas. Además, se relaciona con otras propiedades tales como la dureza y el módulo al 300% de elongación.

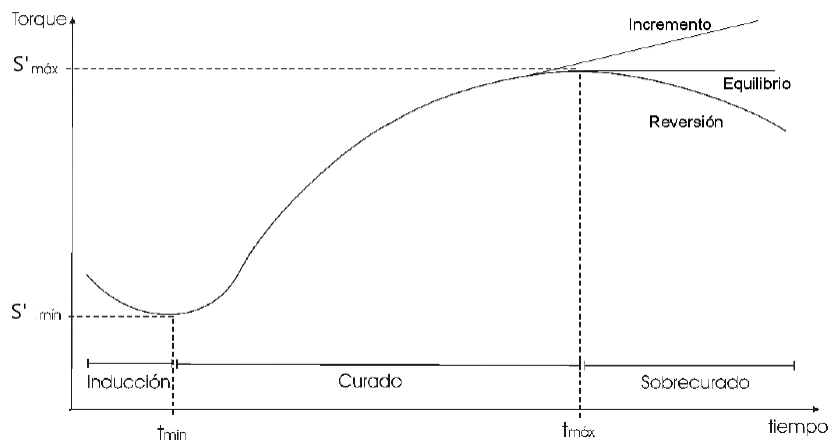
En la figura 5 se presenta una curva típica de vulcanización, en la que se pueden distinguir tres etapas principales en el proceso (Navas, 2012):

- Periodo de inducción: Corresponde al periodo en el cual no se ha iniciado la formación de puentes de vulcanización en el compuesto. En esta región el caucho aún puede fluir hacia una cavidad en el molde, el compuesto aún permanece crudo sin iniciar la vulcanización.

- Etapa de entrecruzamiento: Corresponde a la región de vulcanización, después del  $T_{s2}$ , el compuesto de caucho comienza a vulcanizarse, se crean los puentes de vulcanización por cinética de la reacción y el torque aumenta rápidamente debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento (medida que permite establecer una aproximación a la estructura química de la red del caucho formada durante el proceso de vulcanización (Urrego, 2017)).
- Etapa de sobrevulcanización/reversión: Después de la etapa anterior, una vez que la vulcanización alcance el valor del torque máximo ( $S'_{\max}$ ), un exceso de tiempo y/o temperatura provocará una sobrevulcanización del compuesto y dependiendo de la estabilidad de sus enlaces polisulfídicos podría generar un incremento (el torque aumenta continuamente) o una reversión (disminución del torque después de alcanzar  $S'_{\max}$ ).

El proceso de reversión implica la pérdida de propiedades del compuesto debido a la destrucción de puentes de vulcanización o desulfuración, debido a un exceso de calor.

En la industria, para detener la vulcanización se utiliza el  $T_{c90}$ , tiempo de vulcanización en el que se lleva a cabo el 90% de la vulcanización, con la finalidad de evitar una reversión y la pérdida de propiedades del producto. A escala de laboratorio se utiliza el tiempo de vulcanización completa  $T_{c100}$ , ya que se puede detener la vulcanización sumergiendo en agua fría el compuesto inmediatamente después de cumplirse el  $T_{c100}$ , evitando una reversión.



**Figura 5.** Curva Típica Reométrica (Fuente: Mansilla, 2012).

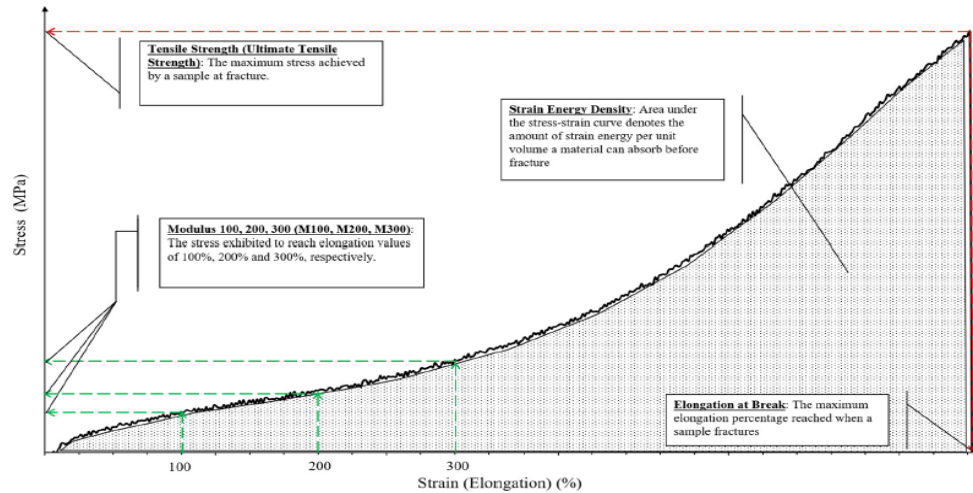
### 3.3.2 Propiedades físico-mecánicas.

Las propiedades físico-mecánicas sirven para determinar la calidad final de los compuestos de caucho y se asocian al efecto de los reforzantes implicados en su formulación.

### 3.3.2.1 Propiedades mecánicas

#### Ensayo de tracción

Corresponde a uno de los métodos más utilizados para caracterizar propiedades mecánicas en los materiales. Consiste en estirar probetas estándar de la muestra a una velocidad constante de la mordaza o polea móvil, y se registran la fuerza y el alargamiento durante el estiramiento de la probeta hasta la ruptura (Cruz et al., 2019). En la figura 6, se muestra una curva de tensión-elongación típica para compuestos de caucho y las propiedades que se pueden obtener de ella.



**Figura 6.** Curva de tensión-elongación de compuestos de caucho (Fuente: Low et al., 2021).

Del ensayo de tracción se pueden obtener las siguientes propiedades:

- Resistencia a la tracción (*Tensile Strength*):

Es la tensión máxima alcanzada por una muestra en el momento de la fractura o rompimiento de esta (Low et al., 2021). La resistencia a la tracción del material se expresa en unidades de presión como megapascuales (MPa) o libras por pulgada cuadrada (psi).

- Módulo de alargamiento (*Modulus*):

Es la tensión necesaria para alcanzar valores de deformación para alargamientos intermedios a su alargamiento máximo, como alargamientos al 100%, 200%, 300%, etc. Cuanto más rígido es el material, mayor será la tensión necesaria. Se expresa en unidades de presión, como MPa o psi.

- Alargamiento a la rotura (*Elongation at Break*):

Corresponde al porcentaje de alargamiento máximo al momento de la fractura o rompimiento de la muestra. Se expresa en porcentaje.



## Resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión es la capacidad de un material para resistir la acción mecánica como el roce, raspado o erosión que tiende progresivamente a remover material de su superficie (Arayaprane, 2012). Para el ensayo se fija una probeta cilíndrica del compuesto de caucho, la cual se hace deslizar sobre una lámina abrasiva, de grado de abrasión especificado, bajo una presión de contacto y a una distancia previamente establecidas. Se expresa típicamente como un porcentaje de pérdida de peso (%) o pérdida de volumen ( $\text{mm}^3$ ). La pérdida de volumen por abrasión se expresa como:

$$\text{Pérdida de volumen (mm}^3\text{)} = \frac{PM \cdot 200}{\rho \cdot PP}$$

Donde:

*PM*: Pérdida de masa de la probeta (mg)

$\rho$ : Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )

*PP*: Pérdida de volumen por abrasión del patrón de referencia ( $\text{mm}^3$ )

### 3.3.2.2 Propiedades físicas

- Dureza

Es una medida de la rigidez frente a esfuerzos moderados provocados por una hendidura mecánica. A mayor dureza, se tiene mayor resistencia a la hendidura y materiales más duros, por otra parte, a menor dureza, menos resistencia a la hendidura y materiales más blandos. El método más utilizado para la medida de dureza en los cauchos es en la escala Shore A (recomendada para cauchos más blandos), pero también se puede utilizar la escala Shore D (para cauchos más duros). Se realiza la medición con un durómetro, basado en la inserción de una punta afilada en contra de la superficie del material.

- Densidad

Esta propiedad es muy utilizada en la industria del caucho. Se utiliza para verificar que la formulación de la producción haya sido con la cantidad de ingredientes correcta y para verificar la consistencia de un lote con respecto a otro.

## 3.4 Materiales reforzantes

Para compuestos de matriz elastomérica generalmente se adicionan rellenos, ya sea como refuerzo o con el fin de disminuir los costos de las mezclas. Estos rellenos se clasifican como cargas reforzantes, semi reforzantes y no reforzantes (Posada et al., 2014), los que se describen en la tabla 2:

**Tabla 2.** Tipos de rellenos en la industria del caucho (Fuente: Roy et al., 2020).

Categoría	Aplicación	Ejemplos
Reforzantes	Este tipo de rellenos se utiliza para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos de caucho.	Negro de humo, sílice, fibras de vidrio, entre otros.
Semi-reforzantes	Estas cargas tienen muy poca capacidad para mejorar las propiedades mecánicas y resistencia de los compuestos de caucho.	Arcilla dura, carbonato de calcio precipitado, entre otros.
No reforzantes	Estos tipos de rellenos pueden reducir las propiedades mecánicas de los compuestos de caucho, pero son añadidos generalmente para reducir el costo final de los productos de caucho.	Carbonato de calcio, talco, sulfato de bario, etc.

Además, las propiedades adquiridas de los compuestos de caucho dependen de varias características del relleno, como el tamaño de las partículas, la forma de las partículas, la relación de aspecto y el área superficial específica (Roy et al., 2020).

El tamaño del relleno es un factor crítico que afecta las propiedades mecánicas de los compuestos. El área superficial específica del reforzante aumenta con la reducción del tamaño medio de partícula del relleno, de manera que, para un reforzante con un área de superficie específica grande, el área interfacial para la interacción caucho-relleno también es grande, por lo tanto, el reforzante tiene mayor posibilidad de unirse al caucho, lo que provocaría un aumento del efecto reforzante en los compuestos. Por otro lado, esto implica que el reforzante es más difícil de dispersar en matrices poliméricas (Kazemi et al., 2022). A partir de lo anterior, los compuestos con rellenos reforzantes con tamaños de partículas más pequeños tienen mejores propiedades mecánicas que los que contienen partículas más grandes, siempre que se proporcione una buena dispersión.

Dentro de los reforzantes convencionales que se utilizan en la industria del caucho, el negro de humo y la sílice son los más utilizados. Sin embargo, tienen tendencia a aglomerarse dentro de la matriz del caucho producto del gran tamaño de sus partículas (Sui et al., 2008) y, debido a que su procesabilidad es un problema desde un punto de vista ambiental, han surgido nuevas investigaciones sobre rellenos reforzantes, donde los nanorellenos se convierten en una interesante vía para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos de caucho. Dentro de esta categoría se encuentra la nanocelulosa, la cual según diversos estudios es una potencial carga reforzante para los compuestos de caucho (Kargarzadeh et al., 2017; Kazemi et al., 2022; Low et al., 2021; Shen et al., 2020; Zhou et al., 2015).

### 3.4.1 Negro de humo

El negro de humo (NH), negro de carbón o “carbon black”, es la carga reforzante más utilizada en las formulaciones de los compuestos de caucho. Corresponde a un material negro (gránulos negros o polvo muy fino) que es formado a partir de la combustión incompleta de

productos pesados de petróleo, y contiene más del 97% de carbono elemental (NETZSCH, s. f.), y se encarga de darle una coloración negra a los compuestos de caucho. Además del carbono, en el negro de humo se encuentran presente el hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno (Wang et al., 2003). Las composiciones de estos elementos, que pueden ser pequeñas, pero significativas, varían según la fuente del combustible.

La actividad de refuerzo de NH se debe principalmente al enclavamiento mecánico de las cadenas poliméricas en la superficie del NH, las reacciones de quimisorción y las fuerzas de Van Der Waals entre el NH y el NR (Balasooriya et al., 2019; Sahakaro, 2017).

Su uso como reforzante ayuda a la mejora en las propiedades de resistencias a la tracción y al desgarro, el módulo de almacenamiento, la dureza, la resistencia a la abrasión, la resistencia termo-oxidativa, etc, de materiales basados en caucho natural (Chan et al., 2013). Esto se puede atribuir a que su uso fortalece los enlaces entre las moléculas que forman el compuesto, mejorando la vulcanización, debido a su pequeño tamaño de partícula y los grupos funcionales que posee, los que desempeñan un papel fundamental en el fortalecimiento de los enlaces entre las moléculas que forman los productos de caucho (Farida et al., 2019).

Según Fan et al. (2019), los diámetros de las partículas de NH pueden oscilar entre 10 nm y 500 nm. Esta variación puede atribuirse a factores como la temperatura de combustión del procesamiento y la duración de la combustión. A medida que disminuye el tamaño de partícula, se puede mejorar la capacidad de dispersión del negro de humo en los compuestos de caucho, de modo que se mejore la extensión de la interfaz y, en consecuencia, se obtenga un mejor rendimiento de refuerzo (Donnet et al., 1993).

Hay varias preocupaciones acerca de la materia prima convencional del negro de humo a base de petróleo, ya que su producción es un proceso contaminante que consume mucha energía, causando contaminación ambiental y problemas a la salud. Se informa que para producir una tonelada de negro de humo se emiten 2,4 toneladas de dióxido de carbono (International Energy Agency, 2007). Por otra parte, la inhalación de partículas de negro de carbón puede irritar los pulmones y causar tos, también podría irritar los ojos, la nariz y la garganta. Cuando las personas están expuestas a altas concentraciones de NH durante muchos años, las partículas pueden alojarse profundamente en sus pulmones, generando una enfermedad pulmonar obstructiva (Wisconsin Department of Health Services, 2022). Además, como el NH se fabrica mediante la combustión incompleta de productos derivados del petróleo, implica que en su procesamiento se liberen gases tóxicos y desechos peligrosos, lo cual ha sido estudiado por el Centro Internacional de Investigaciones sobre el cáncer (IARC) y ha catalogado al NH como una sustancia carcinógeno grupo 2B (Baan, 2007).

Además, producto de lo anterior aumenta el consumo y agotamiento de los recursos petroleros para su fabricación y, al ser un relleno inorgánico, los materiales en base a NH se tornan difíciles de degradar, incluso después de varias décadas (Chen et al., 2014). Por otra parte, el precio de hidrocarburos provenientes del petróleo incrementa gradualmente cada año, generando una desventaja económica en la producción de NH a partir de su materia prima.

### 3.4.2 Sílice

La sílice es un compuesto formado por silicio y oxígeno ( $\text{SiO}_2$ ). Es el relleno negro más aceptable como alternativa al negro de humo en la industria del caucho y, principalmente, se usa en la producción de neumáticos en automóviles. Las ventajas de usar sílice como reforzante en el caucho incluyen una excepcional resistencia a la rodadura, alta resiliencia y baja acumulación de calor (Qu et al., 2014). Otra ventaja de su uso es favorecer el proceso de reciclaje de neumáticos usados al final de su ciclo de vida (van Hoek et al., 2019).

La sílice está presente en la naturaleza ya sea en cuarzo, arena, arcillas, etc. El dióxido de silicio puede ser obtenido de manera natural triturando o moliendo la fuente mineral natural de la sílice; también, se pueden producir nanopartículas de dióxido de silicio de manera sintética, en grandes volúmenes, para poder satisfacer la demanda de diversas industrias (Possehl, 2021). La sílice se puede dividir entre formas cristalinas (origen natural) y amorfas (origen sintético), de las cuales se subdivide en partículas gruesas y finas. Las partículas comúnmente comercializadas para refuerzo del caucho corresponden a sílice amorfa sintética, las que corresponden a sílices precipitadas y pirogénicas con diámetros de partículas inferiores a 40 nm (Hewitt, 2007).

Industrialmente, la sílice amorfa es obtenida mediante dos vías principales que corresponden a los procesamientos "húmedos" o "secos". El procesamiento húmedo se basa en el uso de un catalizador acuoso, generalmente ácido, para hidrolizar precursores de sílice como el silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) a temperaturas más bajas (menores a  $100^\circ\text{C}$ ). A partir de este proceso se genera la sílice precipitada. Luego, el proceso comprende una filtración, secado y molienda y, en algunos casos, incluye compactación y granulación. El procesamiento en seco de la sílice sintetiza sílice pirogénica, se logra mediante el proceso de pirólisis en el que un silano, como el tetracloruro de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ) se hidroliza a altas temperaturas (Errington et al., 2022).

En ambos casos, los precursores de sílice utilizados ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) se derivan de materias primas minerales como la arena de cuarzo. El proceso húmedo tiene penalizaciones energéticas debido a que en la post síntesis se necesita una separación sólido-líquido, mientras que el proceso seco presenta altos costos energéticos asociados con la síntesis a alta temperatura. Las diferencias en la química de los reactivos también conducen a la producción de subproductos con impactos ambientales; por ejemplo, las emisiones al aire del proceso seco y las emisiones al agua del proceso húmedo. Para la producción de sílice pirogénica amorfa sintética, desde una temática ambiental, el punto clave es reducir la emisión de cloro mediante la aplicación de medidas integradas en el proceso. Mientras que, para el proceso húmedo el problema ambiental importante es la selección e integración de técnicas adecuadas para la separación líquido/sólido, además de técnicas de secado de sílice para ahorrar energía y reducir las emisiones asociadas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  al aire durante su procesamiento. (Errington et al., 2022; European Commission, 2007).

En términos de seguridad, la comunidad científica reconoce que la sílice amorfa es menos tóxica que la sílice cristalina, pero los estudios de toxicidad, los aspectos regulatorios y las prácticas de manejo aún son escasos. Hay estudios que confirman cierto grado de toxicidad

de la primera, ya sea para los ecosistemas ambientales o para algunas células humanas y la mayoría de los estudios incluidos tendieron a demostrar que las partículas de menor tamaño con áreas de superficie más grandes produjeron una mayor citotoxicidad (Dong et al., 2020). Dentro de los estudios se encuentra que estas nanopartículas pueden causar síntomas como piel muy seca e irritación de las vías respiratorias superiores (Vareda et al., 2021). Otra nueva investigación demuestra que la inhalación de nanopartículas de sílice amorfa puede dañar los riñones (Sasai et al., 2022). Además, los efectos adversos para la salud de la sílice amorfa a menudo se atribuyen a un cierto grado de contaminación con sílice cristalina, sin embargo, las dosis altas de sílice amorfa pueden provocar respuestas inflamatorias pulmonares agudas (Napierska et al., 2010). Incluso, las nanopartículas de sílice amorfa podrían rastrearse en el hígado, provocando un posible riesgo de disfunción y fibrosis hepática (Liang et al., 2023), otros estudios indican que el sistema cardiovascular se reconoce gradualmente como uno de los principales sitios donde las nanopartículas de sílice amorfa ejercen efectos adversos (Guo et al., 2021).

Un problema importante en la implementación de sílice es su mala dispersión en la matriz de caucho, que es causada por la gran diferencia en la polaridad superficial entre la sílice (polar) y el caucho (apolar), por lo tanto, se requieren agentes de acoplamiento como, por ejemplo, el silano para mejorar su dispersión (Qu et al., 2014). Los agentes de acoplamiento de silano mejoran significativamente las interacciones relleno-caucho y la dispersión del relleno en la matriz de caucho.

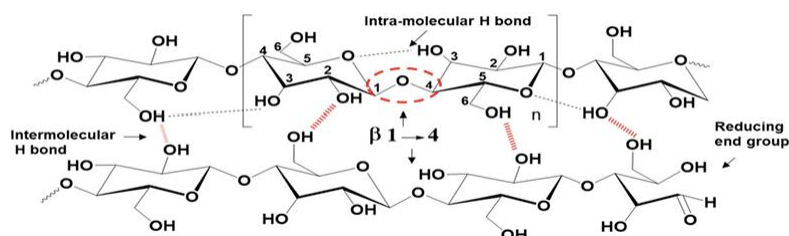
Desde una perspectiva química, la superficie de la sílice está recubierta por grupos silanol, que son polares y químicamente reactivos. Este grupo genera dificultades en el procesamiento debido a la baja compatibilidad con los cauchos de hidrocarburos (Sahakaro, 2017). Lo anterior, provoca una fuerte interacción sílice-sílice que genera una alta tendencia a la aglomeración en la matriz de caucho, por lo tanto, las interacciones relleno-caucho serían débiles y la sílice no llevaría a cabo su función prevista de manera óptima.

Además de utilizar el silano como agente de acoplamiento para mejorar el efecto reforzante de la sílice en los compuestos de caucho, hay otras técnicas para mejorar la compatibilidad de la sílice con el caucho, como funcionalizar los compuestos de caucho con grupos polares (Bansod et al., 2019; Maghami et al., 2016), modificación de la superficie de la sílice mediante injertos (Qu et al., 2012), combinación de sílice con negro de humo (Qian et al., 2019), entre otros.

### **3.4.3 Nanocelulosa**

La celulosa es el polímero natural más abundante que se puede encontrar en la tierra y posee propiedades únicas como una alta resistencia mecánica y una densidad relativamente baja (Szymańska-Chargot et al., 2018). La celulosa tiene cadenas lineales formado a través de la repetición de los anillos de anhidro-D-glucosa. Cada unidad que se repite en el polímero se gira 180° alrededor del eje principal en relación con el anillo vecino, estos anillos se unen a través de enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídico, donde el átomo C1 del primer anillo se une al C4 del anillo adyacente a través de un enlace covalente de oxígeno (Tayeb et al., 2018), su estructura se presenta en la figura 7.

Sus cadenas tienen una alta tendencia a formar agregados altamente ordenados, como consecuencia de su constitución química y de su capacidad para formar enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares entre los grupos hidroxilo. Los enlaces de hidrógeno son los responsables de originar que las cadenas puedan alinearse en grupos, formando zonas ordenadas (cristalinas) unidas a regiones desordenadas (amorfas), dando producto a una macromolécula semicristalina (García et al., 2013).



**Figura 7.** Estructura química de la celulosa (Fuente: Tayeb et al., 2018).

En las últimas décadas, la celulosa en forma de nanoestructuras, conocida como nanocelulosa (CN), ha demostrado ser uno de los materiales sostenibles más prometedores para el futuro, ya que abre un nuevo campo de aplicaciones potenciales debido a su biodegradabilidad, no toxicidad, densidad relativamente baja, alta resistencia mecánica, alta relación de aspecto, alta superficie específica, temperatura de degradación relativamente elevada y alto módulo de Young (Bardet et al., 2015). Además, la alta densidad de grupos hidroxilo hacen posible la modificación química de la superficie de la nanocelulosa (Habibi, 2014).

La CN podría clasificarse en tres tipos de materiales; nanocristales de celulosa (CNC), nanofibras de celulosa (CNF) y celulosa bacteriana (BC) (Abitbol et al., 2016). Cada tipo de CN puede exhibir distintas propiedades, ya difieren en su morfología y en los métodos de su procesamiento, los que varían según la fuente y el tipo de CN que se pretenda extraer. En la tabla 3 se presentan los tipos de CN y algunas de sus características.

**Tabla 3.** Resumen de los diferentes tipos de CN (Fuente: Adaptada de Low et al., 2021).

Tipo de NC	Fuente	Método de extracción	Dimensiones
CNC	Madera, algodón, sisal, lino, aceite de palma, racimos de frutas vacíos, trigo, algas, paja de arroz.	Hidrolisis acida	L: 70-300 nm D: 5.70 nm
CNF	Madera, cáñamo, racimos de frutas vacías, árbol de aceite de palma, lino, patata de mandioca, bambú	Tratamientos mecánicos combinados con tratamientos químicos o enzimáticos	L: unos pocos micrómetros D: 5-60 nm
BC	Medios nutricionales como sacáridos y alcoholes	Procesos de biosíntesis	L: unos pocos micrómetros D: 20-100 nm

Como ya se mencionó, el NH es el reforzante comercialmente más utilizado para los compuestos de caucho. Sin embargo, recientemente existe un nuevo interés en la industria en usar reforzantes basados en materia prima biodegradable, de modo que el NH derivado del petróleo crudo convencional pueda ser reemplazado. A partir de lo anterior, la investigación y el desarrollo de materiales reforzados con nanocelulosa han despertado un gran interés en los últimos años, siendo un excelente potencial reforzante en la producción de compuestos de caucho natural, esto se atribuye en gran medida a sus funcionalidades y propiedades únicas, como también por su disponibilidad, renovabilidad, biodegradabilidad, sostenibilidad, poseer bajo peso y costo (Low et al., 2021; Zhou et al., 2015).

Producto de la disponibilidad de grupos hidroxilo en su estructura, la celulosa tiene un carácter fuertemente hidrofílico. Por lo tanto, el manejo de la interfaz adecuada entre la matriz de caucho hidrófobo y el relleno de celulosa hidrófila es de naturaleza muy compleja. La escasa atracción entre el NR hidrófobo y la CN hidrófila tiene como resultado una mala inmiscibilidad entre ambos (Kumagai et al., 2019), siendo la principal barrera a la hora de diseñar compuestos de caucho reforzados con CN. A partir de lo anterior, las fibras celulósicas se dispersan pobremente en la matriz del NR lo que tiende a ocasionar la aglomeración de las fibras, no aprovechando todo el potencial de refuerzo de la CN y obteniendo compuestos con propiedades mecánicas no tan favorables.

De igual manera, la incorporación de CN en NR ha provocado una mejora de las propiedades mecánicas del caucho natural en muchos estudios, independiente del tipo de CN y su fuente de obtención, lo que indica que la CN es un potencial reforzante del caucho natural (Kazemi et al., 2022; Low et al., 2021; Zhou et al., 2015). A partir de lo anterior, han surgido estudios para mejorar la compatibilidad entre NR y CN, disminuir la dificultad de dispersión de la CN con el objetivo de aumentar su efecto reforzante, como es la modificación de la superficie de CN, entre los cuales esterificación y sililación son de los métodos de modificación de superficie más utilizados para modificar la nanocelulosa (Hakimi et al., 2021), también se ha estudiado la mejora de la compatibilidad mediante la modificación de la NC con adición de surfactantes (Jiang et al., 2020; Jiang & Gu, 2020).

### **3.4.3.1 Preparación de la celulosa nanofibrilada**

Como se presenta en la tabla 3, actualmente los métodos de producción de CNF se basan principalmente en tratamientos mecánicos de la pulpa, donde las nanofibras se aíslan de la pared celular permitiendo su fibrilación. Generalmente, los tratamientos mecánicos están precedidos por pretratamientos químicos o enzimáticos. Los pretratamientos químicos y enzimáticos tienen por objetivo disminuir el consumo energético durante los tratamientos mecánicos y, por ende, los costos de producción de las CNF.

- Tratamiento mecánico:

Los principales métodos mecánicos para producir la CNF corresponden a la refinación y homogeneización a alta presión:

- Refinación: Consiste en un proceso de cizallamiento de las fibras, generalmente logrado por el paso de las fibras entre dos discos de moler, uno estático y otro giratorio. Los discos tienen roturas y ranuras que contactan las fibras para desintegrarlas en los componentes de la subestructura (Lekka et al., 2016). La micromolienda conduce a una serie de cambios irreversibles en las fibras, tales como fibrilación interna, fibrilación externa y acortamiento de fibras. El mecanismo de fibrilación en la molienda consiste en romper los enlaces de hidrógeno y la estructura de la pared celular mediante fuerzas de cizallamiento e individualización de la pulpa, obteniendo fibras a micro y nano escala (Siró & Plackett, 2010; Wang et al., 2012).

- Homogeneización a alta presión: El proceso de homogeneización consiste en pasar la suspensión de celulosa a alta presión en un homogeneizador a través de una pequeña boquilla. La alta velocidad y presión, así como también las fuerzas de impacto y cizallamiento generan velocidades de corte en la corriente y disminuyen el tamaño de las fibras a nanoescala (Khalil et al., 2014). El número de pasadas y la presión aplicada se puede controlar para determinar la duración e impacto del tratamiento mecánico, pero esto no determina necesariamente el efecto del grado de fibrilación porque también depende de otros factores. Además, al aumentar el número de pasadas a alta presión, para lograr un grado de nanofibrilación deseable, conduce a un mayor consumo de energía, siendo esto una de las razones que obstaculizan la producción de CNF a escala industrial (Balea et al., 2021). En general, la presión, el número de pasadas en que la fibra pase por el equipo, la temperatura, la concentración de la fibra, el tipo de fibra y su pretratamiento son parámetros fundamentales que afectarán las propiedades de la CNF a obtener.

- Pretratamiento enzimático:

El pretratamiento enzimático consiste en hidrolizar la celulosa mediante el uso de enzimas. Estas enzimas corresponden a las celulasas, que catalizan la descomposición de polímeros de la celulosa en cadenas poliméricas más pequeñas. Estas enzimas se pueden clasificar en 3 grupos y actúan progresivamente: primero las endoglucanasas, son más accesibles a las regiones amorfas de la cadena de celulosa, por lo tanto, se encargan de hidrolizarlas para la acción posterior de las celobiohidralasas, que hidrolizan los extremos cristalinos de la cadena, produciendo celobiosa como producto principal. Finalmente, la  $\beta$ -glucosidasa, hidroliza la celobiosa a glucosa (Ribeiro et al., 2019). Generalmente, el pretratamiento enzimático va precedido de un ligero tratamiento mecánico de las fibras que tiene como objetivo facilitar la accesibilidad de las enzimas hacia el interior de la pared de las fibras.

En resumen, el pretratamiento enzimático facilita el proceso de deconstrucción de la pared celular de las fibras, disminuye el consumo de energía y facilita la producción de nanofibras de celulosa con dimensiones más homogéneas y controladas (Henríquez-Gallegos et al., 2021).



### 3.4.3.2 Métodos de mezclado para obtención de compuestos de caucho con nanocelulosa

Las técnicas utilizadas para sintetizar compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada se pueden resumir en dos métodos principales:

- **Mezclado mecánico:** También conocido como composición por fusión o el proceso de molino mezclador de dos rodillos, es uno de los procedimientos más comunes a la hora de utilizar rellenos celulósicos en caucho. Este proceso implica la adición gradual de fibras celulósicas y los aditivos (auxiliares y vulcanizantes) a la matriz de caucho en una etapa; luego, se preparan las láminas de caucho por moldeo mediante compresión a temperatura y presión controlada (vulcanización). Ismail & Ramli (2008), utilizaron este método para preparar compuestos con organoarcilla en caucho natural, añadiendo primero los aditivos, luego la organoarcilla y, finalmente, los vulcanizantes. Además, Sobhy & Tammam (2010), también utilizaron este método para agregar fibras de cáscara de trigo en caucho de etileno-propileno-dieno y le otorgó mayor control sobre la orientación de la fibra.

El principal defecto de este método es la aglomeración del relleno celulósico en el caucho producto de la formación de puentes de hidrógeno, aumentando la unión entre las moléculas de las fibras y reduciendo el área de contacto con la matriz elastomérica.

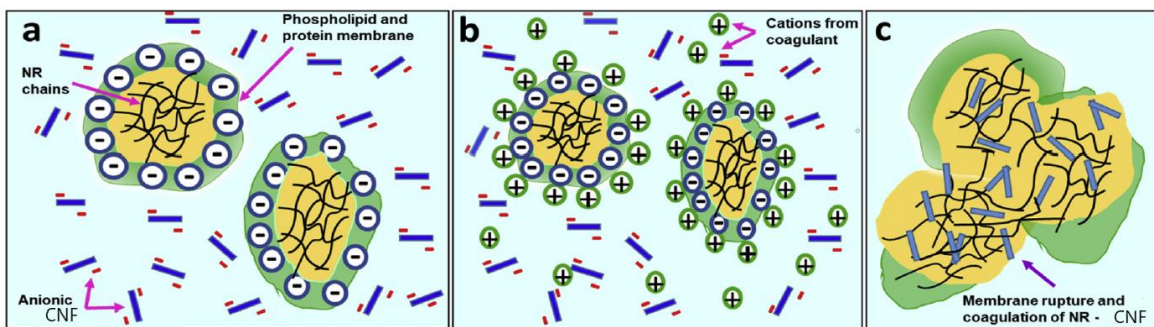
- **Mezclado en solución:** Una de las mayores ventajas de la nanocelulosa surge de su alta dispersión en agua. Dado que el látex NR también es una suspensión acuosa, se logra una distribución uniforme del relleno en la matriz de caucho cuando se agrega nanocelulosa al látex NR. Además, durante el paso de fundición/evaporación, las partículas de nanocelulosa se acercan entre sí debido a sus cabezas hidrofílicas a través de las atracciones de los enlaces de hidrógeno que forman una fuerte red tridimensional continua en la matriz. Esta red es el origen del refuerzo de nanocompuestos de NR (Kazemi et al., 2022), siempre y cuando esté en equilibrio y no prime sobre las interacciones caucho-fibra.

Actualmente, la fundición/evaporación es el método más común para producir nanocompuestos de caucho a partir de látex. El nanocompuesto se prepara mezclando una suspensión de látex NR y nanocelulosa en una solución acuosa. La nanocelulosa se dispersa primero en el látex NR a un tiempo y velocidad adecuado para que se logre una buena dispersión. Luego, la suspensión acuosa se vierte en un molde y se deja secar, posteriormente se le añaden los diferentes aditivos a la muestra de caucho relleno de CN en un molino mezclador convencional de dos rodillos. Este es el mejor método para dispersar nanopartículas con un área superficial alta en una matriz de caucho (Kazemi et al., 2022). Zhang et al. (2014), emplearon exitosamente esta técnica para obtener películas de caucho natural reforzados con distintas concentraciones de CNF obtenido de pulpa Kraft blanqueada de eucaliptos. Ismail & Ramli (2008), ya mencionados en mezclado mecánico, también prepararon los mismos compuestos con mezclado en solución y demostraron que se obtenían

mejores propiedades mecánicas en los compuestos elaborados a partir del mezclado en solución, ya que se lograba una mejor dispersión del relleno.

Una variación de la técnica anterior es, después de su dispersión, coagular la mezcla directamente con algún ácido y luego secar el coágulo para su posterior procesamiento. Venugopal & Gopalakrishnan (2018), utilizaron exitosamente este método para reforzar NR con CNF obtenidas de espata de coco a distintas concentraciones de CNF.

También, se puede disolver la CNF en amoníaco para aportar estabilidad a su mezcla con NR y así, la coagulación se logra interrumpiendo la suspensión estable de NR y CNF mediante la adición de ácido acético. A medida que se añade el coagulante, la fuerza iónica del medio acuoso cambia y se forma un sólido coagulado junto con una solución acuosa sobrenadante. Este proceso se puede ver en la figura 8 y se explica a continuación:



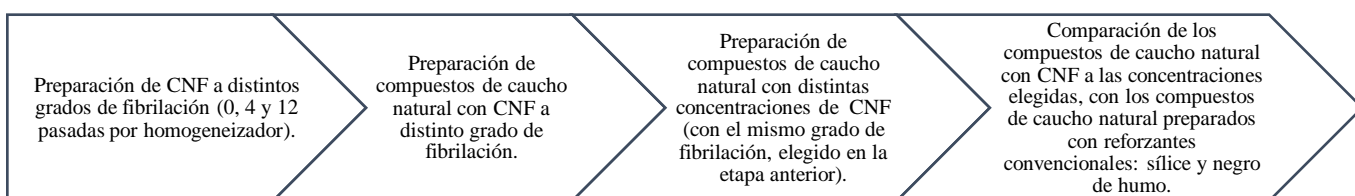
**Figura 8.** Representación del proceso de coagulación. A) NR estabilizado en amoníaco y CNF disuelta en amoníaco. B) Adición de coagulante catiónico neutraliza la membrana del NR y altera la estabilidad coloidal. C) Rompimiento de la membrana de NR, atrapamiento de la CNF en la matriz de caucho y coagulación. (Fuente: Adaptada de Mekonnen et al., 2019)

El proceso de coagulación consiste (Mekonnen et al., 2019):

- 1) Como ya se mencionó, el estabilizante amoníaco proporciona una carga negativa a la delgada membrana de fosfolípidos y proteínas que encapsulan las cadenas de caucho natural (figura 8.A). Además, la CNF disuelta en amoníaco posee una carga negativa, proporcionando estabilidad a la mezcla.
- 2) La adición de ácido acético aporta carga positiva, disminuye el pH y neutraliza el escudo de la membrana protectora aniónica del caucho natural (figura 8.B).
- 3) Luego, las partículas neutralizadas comienzan a chocar entre sí, rompiendo la membrana del NR y provocando el libre movimiento de las cadenas del poliisopreno. Este movimiento resulta en el enredo y formación de cadenas que atrapan las nanopartículas (figura 8.C).

## 4 Metodología

En la figura 9 se presenta el esquema general de la metodología para el desarrollo de este trabajo; la primera etapa, consiste en preparar muestras de CNF a distintos grados de fibrilación, la segunda etapa, consiste en usar estas muestras para reforzar los compuestos de caucho. A partir de la etapa anterior, se escoge el compuesto que presente mejores propiedades físico-mecánicas, a modo de determinar el grado de fibrilación que se seguirá utilizando para las próxima etapa. En la tercera etapa, se preparan compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF (al mismo grado de fibrilación, ya escogido). Finalmente, en la cuarta etapa, se comparan los compuestos con las distintas concentraciones de CNF que presenten las mejores propiedades físico-mecánicas con compuestos preparados a partir de reforzantes convencionales: sílice y negro de humo.



*Figura 9. Esquema general de la metodología*

A continuación, se detallarán los materiales y procedimientos para llevar a cabo las etapas generales mencionadas en la figura anterior.

### 4.1 Materiales

Para la producción de la CNF, se utilizó como materia prima láminas de celulosa Kraft blanqueadas de Eucalipto, suministrada por la empresa CMPC celulosa S.A. planta Santa Fe y facilitada por el Laboratorio de Productos Forestales de la Universidad de Concepción.

Por otra parte, para la síntesis de los compuestos de caucho, el látex de caucho natural y los aditivos utilizados: IPPD (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina), ácido estérico, CBS (N-ciclohexilbenzotiazol sulfenamida), azufre, óxido de zinc, sílice precipitada y negro de humo 330 fueron suministrados por la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) de la Universidad de Concepción, en particular, por el Laboratorio de Materiales Elastoméricos

### 4.2 Preparación de celulosa nanofibrilada (CNF)

Se prepararon varias muestras de celulosa nanofibrilada para poder evaluar su efecto como reforzante en los compuestos de caucho. La metodología para su preparación y caracterización se describen a continuación:

### **4.2.1 Preparación de la pulpa**

- 1) Las láminas de celulosa se cortaron en pequeños trozos, los cuales fueron sumergidos en agua por aproximadamente 24 horas.
- 2) Luego, esta suspensión fue agitada a 1300 rpm durante 20 min con un agitador de hélice.
- 3) Posteriormente, la suspensión fue puesta en una bolsa de género y colocada en una centrífuga alrededor de 5 minutos, para alcanzar una humedad aproximada de un 60%.
- 4) Por último, se realizó una peletización manual con el objetivo de conseguir una pulpa más homogénea y poder medir una humedad representativa para la pulpa.
- 5) Se determinó la humedad de la pulpa, mediante la preparación de 3 muestras que fueron secadas en estufa (Modelo OV-500C-2, Blue M) a 105°C por 4 horas, determinando la masa húmeda de las muestras antes de estufa y de las muestras después del secado. La determinación de la humedad servirá para determinar la cantidad de nanocelulosa en base seca a preparar.

### **4.2.2 Preparación de la celulosa nanofibrilada**

Se prepararon inicialmente 3 muestras de nanocelulosa con distinto grado de fibrilación, para lo cual se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Inicialmente se prepararon 3 muestras de 35 gramos secos de pulpa, los cuales fueron llevadas al 10% de consistencia (peso de pulpa seca/peso de pulpa húmeda) para ser sometidas a una pre-refinación en un molino PFI N° 205, aplicando 4000 revoluciones.
- 2) Se continuó con un tratamiento enzimático con una dosis enzima Quimizime B (CHT, Brasil) (actividad enzimática = 17 UI/ml; complejo de celulasas) al 0,05% v/m. Para esto se diluyó la pulpa a una consistencia del 5% y se calentó a 48°C en un baño termostático, alcanzada la temperatura se adicionó 0,05% de la enzima (con respecto a la masa de pulpa seca) y se dejó reaccionar durante 1 hora. Posteriormente, se desnaturizó la enzima calentando la mezcla rápidamente a baño maría a una temperatura mayor a 80°C por 20 minutos.
- 3) Luego, se filtró la pulpa húmeda para llevarla nuevamente al 10% de consistencia y someterla a 46.000 revoluciones más en el refinador PFI.
- 4) Finalmente, las muestras CNF4 y CNF12 (Tabla 4) se diluyeron al 1% de consistencia y se hicieron pasar una determinada cantidad de veces por el equipo homogeneizador GEA Niro Soavi Panda Plus 2000, como se indica en la tabla 4. Para estas muestras, la pasada 0 por el homogeneizador se realizó a baja presión (menor a 100 bar) y las siguientes 4 y 12 pasadas en un rango de 600-800 bar.

**Tabla 4.** Muestras de CNF según número de pasadas por el homogeneizador

Muestra	Número de pasadas por homogeneizador
CNF0	0
CNF4	4
CNF12	12
CNF0*	0

Se prepararon dos muestras de CNF con 0 pasadas, realizadas en las mismas condiciones, pero de lotes distintos, según los resultados y discusión de la sección 5.3, para realizar la segunda etapa de compuestos de NR reforzados a con distinta concentración de CNF.

Además, para la producción de los compuestos de caucho, las muestras diluidas al 1% (CNF4 y CNF12) se deben concentrar nuevamente mediante centrifugación, esta etapa se detalla en la sección 4.4.1.

### 4.3 Caracterización de la celulosa nanofibrilada (CNF)

Obtenida la nanocelulosa se procedió a medir humedad mediante 3 muestras para cada grado de refinación que fueron secadas en la estufa (Modelo OV-500C-2 Blue M) a 105°C por 4 horas, determinando la masa húmeda de las muestras antes de estufa y de las muestras después del secado.

Para poder caracterizar reológica y morfológicamente las muestras de CNF, se utilizó el método de Albornoz-Palma et al., (2020), en el cual se calcula el diámetro promedio mediante la siguiente relación:

$$\rho \cdot \eta = 0,051 \cdot p^{1,85}$$

Donde  $\rho$  corresponde a la densidad de la CNF (1,6 g/ml),  $\eta$  la viscosidad intrínseca de la suspensión (ml/g) y  $p$  su relación de aspecto (largo/diámetro).

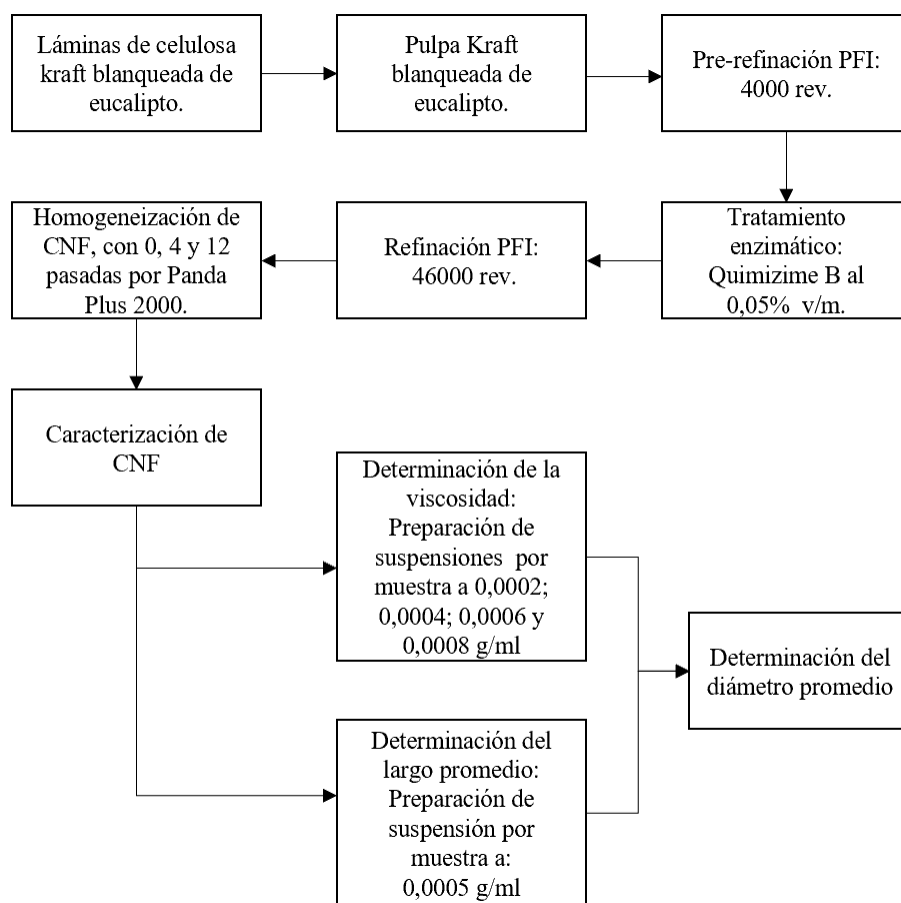
Para las muestras CNF4 y CNF12 se midió la viscosidad usando un viscosímetro rotacional (Brookfield LVDV-1) a 23°C con un spindle 00 (para baja viscosidad), a una velocidad de 60 rpm durante 120 segundos. Para esto se prepararon 4 suspensiones de 100 ml de cada muestra con concentraciones de: 0,0002; 0,0004; 0,0006 y 0,0008 g/ml, las que fueron calentadas en un baño termostático a 23°C (SW 22, Julabo). A cada muestra se le midió su viscosidad por triplicado.

Para las muestras CNF0 y CNF0\*, se les midió la viscosidad con un viscosímetro digital rotatorio (Premium L Series Fungilab) a 23°C, con husillo LCP (para baja viscosidad), a una velocidad de 60 rpm durante 120 segundos. Se sigue el mismo procedimiento que para las muestras CNF4 y CNF12, ya mencionado. Debido a que los viscosímetros utilizados poseen la misma configuración geométrica de cilindros concéntricos, con las mismas medidas, los resultados obtenidos son comparables.

Para determinar el largo de las nanofibras, para cada muestra se preparó una suspensión con concentración de 0,0005 g/ml, obteniendo su distribución de largo mediante media numérica a través el equipo analizador de partículas de difracción laser Microtrac S3500, con un índice de refracción de 1,54 (celulosa). Se realizó la determinación por triplicado para cada muestra.

Además, para cada una de las muestras preparadas para la determinación de viscosidad y largo, previamente a sus mediciones, se agitaron y sonicaron, para tener una distribución homogénea de las fibras, no presentar grumos y así, no presentar desviaciones significativas en los valores a obtener.

Finalmente, de la viscosidad intrínseca se obtuvo la relación de aspecto y con el largo promedio del análisis Microtrac, se calculó el diámetro promedio de las muestras de nanocelulosa a los distintos número de pasadas por el homogeneizador. El procedimiento de preparación y caracterización de la celulosa nanofibrilada se resume en el esquema de la figura 10.



**Figura 10.** Esquema resumen del procedimiento de preparación y caracterización de la CNF.

#### 4.4 Preparación de los compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada (CNF)

En general, con el objetivo de poder dispersar de mejor manera la CNF en la matriz de caucho, la obtención de los compuestos de caucho natural con CNF elaborados en este trabajo se realizaron en 2 fases. En la primera, se insertaron las CNF húmedas dispersadas en amoníaco en el látex de caucho natural para obtener un coágulo sólido y seco. En la segunda fase, se masticó y mezcló el coágulo obtenido con los demás aditivos y vulcanizantes en un mezclador de rodillos, estas etapas se detallarán en las próximas secciones.

Como se menciona en la figura 9, el estudio de los compuestos de caucho realizados con CNF se compone de dos etapas, la primera, donde se evalúa el grado de fibrilación a una concentración fija y la segunda etapa, donde se evalúa la adición de CNF a distintas concentraciones. Para la primera etapa experimental, las formulaciones se indican en la tabla 5 (presentan 3 compuestos de caucho con CNF a igual concentración de CNF (5 phr), pero con distinto grado de fibrilación de la nanofibra). Los compuestos CNF0-NR, CNF4-NR Y CNF12-NR fueron conformados por las muestras CNF0, CNF4 y CNF12 (tabla 4), respectivamente, y en la tabla 6 se indican los compuestos de caucho con CNF a igual grado de refinación, pero con diferente concentración (en este caso, el grado de refinación se eligió según el análisis de los resultados obtenidos y detallados para los compuestos de la tabla 5).

*Tabla 5. Formulación de los compuestos de caucho con CNF de distinto grado de refinación. Las concentraciones están expresadas en partes por cien de caucho (phr).*

<b>Aditivos/Compuesto</b>	<b>NR</b>	<b>CNF0-NR</b>	<b>CNF4-NR</b>	<b>CNF12-NR</b>
<b>NR</b>	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>CNF</b>	-	5,0	5,0	5,0
<b>IPPD</b>	2,0	2,0	2,0	2,0
<b>Ácido Esteárico</b>	2,5	2,5	2,5	2,5
<b>Óxido de Zinc</b>	3,5	3,5	3,5	3,5
<b>CBS</b>	0,8	0,8	0,8	0,8
<b>Azufre</b>	2,5	2,5	2,5	2,5

Los números presentes en la sigla de los compuestos CNF0-NR, CNF4-NR y CNF12-NR, hacen referencia y corresponden a las 0, 4 y 12 pasadas de las muestras de celulosa nanofibrilada por el homogeneizador a alta presión.

**Tabla 6.** Formulación de los compuestos de caucho con CNF de igual grado de refinación, a distinta concentración. Las concentraciones están expresadas en partes por cien de caucho (phr).

<b>Aditivos/Compuesto</b>	<b>NR</b>	<b>CNF05-NR</b>	<b>CNF010-NR</b>	<b>CNF015-NR</b>	<b>CNF030-NR</b>
<b>NR</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<b>CNF</b>	-	5,0	10,0	15,0	30,0
<b>IPPD</b>	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
<b>Ácido Esteárico</b>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
<b>Óxido de Zinc</b>	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
<b>CBS</b>	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
<b>Azufre</b>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

El primer número (0) en los nombres de los compuestos CNF05-NR, CNF010-NR, CNF015-NR y CNF030-NR, hace referencia a las 0 pasadas por el homogeneizador y el/los segundo/s número/s indican las distintas concentraciones de la CNF presentes en cada compuesto, correspondientes a 5, 10, 15 y 30 phr, respectivamente.

Para la comparación con reforzantes convencionales, los compuestos con sílice (SI30-NR) y negro de humo (NH30-NR), se realizaron en este estudio y se presentan su formulaciones y metodologías en el Anexo 8.1.

#### **4.4.1 Acondicionamiento de la celulosa nanofibrilada (CNF)**

Se debe acondicionar la CNF a un porcentaje de sólidos entre 8-10%, ya que es el óptimo según estudios previos no reportados. Por lo tanto, para las muestras de CNF que se encontraban diluidas al 1% (muestras CNF4 y CNF12) se realizó una centrifugación de las muestras de CNF en la centrifugadora Eppendorf Centrifugage 5804 en periodos de 15 minutos a 11000 rpm, con el objetivo de obtener un porcentaje de sólidos adecuado.

#### **4.4.2 Inserción de las nanofibras de celulosa (CNF) en el látex de caucho natural**

Para la elaboración de los compuestos de las tablas 5 y 6 se utilizó el método de coagulación con ácido acético que se describe a continuación y que corresponde al método utilizado por el proyecto PAI i7818010002: “Desarrollo de compuestos de caucho con microestructuras de celulosa y nanoarcillas para productos de la industria minera”, desarrollado en la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT).

Método de coagulación con ácido acético: Las muestras de CNF al 8-10% de sólidos, se dispersaron en una solución de amoníaco al 10%, por medio de un agitador de hélice durante 1 hora a 700 rpm. Luego, la dispersión se mezcló con el látex de caucho natural manteniendo la agitación durante 1 hora más a 700 rpm. Posteriormente, se añadió ácido acético al 50% y luego al 10%, el volumen de ácido añadido depende del comportamiento del compuesto durante la coagulación y se añade hasta que la muestra coagule totalmente. Para el compuesto sin CNF, se agitó el látex durante 1 hora a 700 rpm y luego se agregó ácido acético al 50% y



al 10% hasta que la muestra coaguló completamente. Por último, el coágulo obtenido fue cortado en pequeños trozos y lavado con abundante agua destilada, para finalmente ser secado en una estufa a 40 °C hasta presentar masa constante (alrededor de una semana), para proceder a realizar los procesos de masticación y mezclado.

#### **4.4.3 Masticación y mezclado**

Para los compuestos indicados en la tabla 5 en primer lugar, se realizó la homogeneización de los coágulos de NR con CNF en el mezclador de rodillos, se homogenizaron los pequeños trozos del coágulo por el mezclador alrededor de 5 veces a 22 rpm, respetando el sentido de laminación y disminuyendo la apertura hasta formar una lámina con un espesor menor y homogéneo. Luego, se secó en estufa a 40°C durante 30 minutos para luego verificar el peso y asegurar que el coágulo este totalmente seco. Se masticó el coágulo durante aproximadamente 6 minutos también a 22 rpm, se realizó el proceso de mezclado agregando en primer lugar, los agentes auxiliares: IPPD y ácido esteárico, los cuales fueron añadidos durante 7 minutos a 12 rpm. Enseguida, se homogenizaron los aditivos auxiliares durante 5 minutos a 20 rpm. Posteriormente, la mezcla se dejó en reposo por 45 minutos.

Luego, se agregaron los aditivos acelerantes: CBS, azufre y óxido de zinc, estos se adicionaron durante 9 min a 12 rpm, enseguida se realizó la homogenización de estos aditivos durante 8 min a 20 rpm. Finalmente, el compuesto se dejó en reposo en un recipiente cerrado durante toda la noche.

Para los compuestos de la tabla 6, se realizó la homogeneización de los coágulos de NR con CNF en el mezclador de rodillos, pasando los pequeños trozos del coágulo por el mezclador 5 veces a 22 rpm, respetando el sentido de laminación y disminuyendo la apertura hasta formar una lámina con un espesor menor y homogéneo. Posteriormente, al igual que los compuestos de la tabla 5, se secaron en estufa a 40°C durante 30 minutos para luego verificarle el peso y asegurar que el coágulo este totalmente seco. Se masticó el coágulo durante 4 minutos a 22 rpm. Luego, se realizó el proceso de mezclado agregando en primer lugar, los agentes auxiliares: IPPD y ácido esteárico, los cuales fueron añadidos durante 3:30 minutos a 12 rpm. Enseguida, se homogenizaron los aditivos auxiliares durante 3 minutos a 22 rpm. Posteriormente, la mezcla se dejó en reposo por 45 minutos.

Luego, se agregaron los aditivos acelerantes: CBS, azufre y óxido de zinc, estos se adicionaron a 12 rpm durante 4 min, enseguida se realizó la homogenización de estos aditivos durante 6 min a 22 rpm. Finalmente, el compuesto se dejó en reposo en un recipiente cerrado durante toda la noche.

#### 4.5 Vulcanización de los compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada (CNF)

Después de pasar una noche de reposo, se procedió a determinar los parámetros de vulcanización de los compuestos crudos utilizando el reómetro de disco móvil MDR 3000 BASIC (figura 11). El ensayo se configuró para un tiempo de prueba de 35 min, una temperatura de 150 °C, un ángulo de 0,5° y una frecuencia de 1,67 Hz. Para la prueba, se usaron muestras de aproximadamente 3,5 gramos por compuesto de caucho crudo, se sellaron en un papel resistente a la temperatura, luego se introdujo la muestra en el equipo y se dio comienzo a la prueba. Para cada compuesto, el ensayo se realizó por triplicado (a menos que no hubiese suficiente material).



*Figura 11. Equipo MDR 3000 BASIC.*

Para la posterior caracterización, se vulcanizaron los compuestos crudos en un molde de placas (para obtener láminas) y un molde para obtener cilindros, este procedimiento se realizó en una prensa hidráulica ZL-3022 (figura 12) a una temperatura de 150 °C, una presión de 80 kg/cm<sup>2</sup> para las placas y 100 kg/cm<sup>2</sup> para los cilindros.

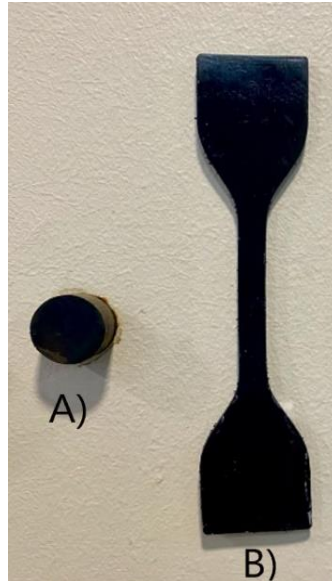
Para cada lámina se utilizó una muestra del compuesto crudo de 35 gramos y el tiempo de vulcanizado fue el tiempo promedio  $t_{c100}$  definido por las pruebas en el reómetro de disco móvil MDR 3000 BASIC. Por otra parte, para la obtención de las probetas cilíndricas se prepararon 5 probetas por compuesto utilizando aproximadamente 3 gramos de compuesto crudo por cada una, las cuales fueron dispuestas en un molde y colocadas en la prensa para su vulcanización por 9 minutos más que el tiempo promedio  $t_{c100}$  estimado por las pruebas en el equipo MDR 3000 BASIC, debido al espesor de los cilindros (9mm). Posterior al tiempo de vulcanización requerido, las láminas y cilindros fueron enfriados en agua para detener el proceso de vulcanizado y evitar una sobre-vulcanización, ya que podría provocarse una reversión y afectar negativamente las propiedades mecánicas de los compuestos obtenidos.



*Figura 12. Prensa hidráulica ZL-3022*

#### 4.5.1 Obtención de probetas para caracterización de los compuestos de caucho

Las láminas vulcanizadas luego fueron troqueladas para obtener las probetas utilizadas en ensayos de tracción mostradas en la figura 13.B. Además, se vulcanizaron cilindros, utilizados como probetas para ensayos de abrasión, dureza y densidad, mostrados en la figura 13.A.



*Figura 13. Probetas para caracterización. A) Probeta para ensayo de densidad, dureza y abrasión. B) Probeta para ensayo de tracción-elongación.*

#### 4.6 Caracterización de los compuestos de caucho

##### 4.6.1 Propiedades reométricas

A partir de un reómetro de disco móvil MDR 3000 BASIC (figura 11), se determinaron los parámetros de vulcanización de los compuestos de caucho natural con CNF descritos en la sección 3.3.1, como tiempo de inicio de vulcanización o scorch ( $ts_2$ ), tiempo de vulcanización completa ( $tc_{100}$ ),  $tc_{90}$ , torque mínimo ( $S'_{min}$ ), torque máximo ( $S'_{max}$ ). Además, para los compuestos se determinó la velocidad de reacción con la siguiente relación:

$$Velocidad\ de\ reacción\ \left(\frac{\%}{min}\right) = \frac{100}{tc_{90} - ts_2}$$

## 4.6.2 Propiedades físicas y mecánicas

### Ensayo de densidad

La densidad se determinó en una balanza analítica AS 220.R2 con kit de densidad (figura 14) siguiendo la norma ASTM D792. Se utilizaron las probetas cilíndricas de los compuestos (figura 13.A). El procedimiento consiste en determinar la masa de la probeta cilíndrica en aire, la cual luego se sumerge en etanol, inmediatamente se determina su masa aparente después de la inmersión y se calcula su gravedad específica (densidad relativa) por desplazamiento.



*Figura 14. Balanza analítica AS 220.R2 implementada con kit de densidad.*

### Ensayo de dureza.

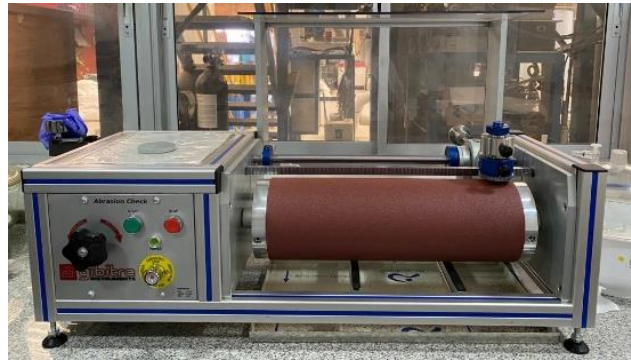
La dureza se determinó con el durómetro digital EHS Tipo A (figura 15), primero se realizó una lectura inicial sobre cada una de las 5 probetas por cada compuesto, para obtener el rango en que se encuentre la dureza y para poder calibrar el durómetro, eligiendo el patrón con la dureza más cercana como referencia. Posteriormente, se realizaron las mediciones de dureza en cada una de las probetas. El procedimiento se rige según la norma ASTM D 2240, que considera evaluar probetas con espesor de no menos de 6 mm (en este trabajo fue de 9 mm).



*Figura 15. Durómetro digital EHS Tipo A.*

### **Prueba de abrasión.**

Para este ensayo se utilizó el abrasímetro Gibitre (figura 16), siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM D5963 método A, es decir, sin giro de la probeta de prueba y empleando un patrón de referencia estándar N° 1, cuyo desgaste abrasivo se presenta en un rango entre 180 a 200 mg. Inicialmente, se calibró el equipo haciendo 3 mediciones del patrón de referencia en el rango establecido. El ensayo de abrasión se realizó para cada una de las 5 probetas cilíndricas disponibles por cada compuesto.



*Figura 16. Abrasímetro Gibitre.*

### **Ensayo de tensión-deformación**

El ensayo de tensión-deformación se realizó en un dinamómetro Smar Tens 005 (figura 17), según la norma ASTM D412, con una celda de carga de 5 kN, a una velocidad constante de 500 mm/min hasta la ruptura. Para este ensayo se midieron al menos 4 probetas (figura 10.B) por cada compuesto.



*Figura 17. Dinamómetro Smar Tens 005*

### 4.6.3 Propiedades estructurales

#### Espectroscopia Infrarroja

Se realizó análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), mediante el modo de reflectancia total atenuada (ATR), en un equipo Bruker Alpha (figura 18). Se midió en un rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , a una resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$  y un número de escaneo de 32. Esto se realizó para la CNF y para todos los compuestos de caucho estudiados en este trabajo.



*Figura 18. Equipo Bruker Alpha.*

#### Análisis Microscópico

Los compuestos de caucho fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) mediante el equipo JEOL JSM-6380 LV (figura 19). Este ensayo tiene como finalidad observar y analizar la superficie de los compuestos de caucho fracturados con nitrógeno líquido y comprobar la presencia de la CNF. Además, se realizó espectroscopia de rayos X de energía dispersiva o EDS, para obtener un análisis químico elemental de espectros presentes en las micrografías SEM.



*Figura 19. Microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM-6380 LV*

#### 4.6.4 Propiedades térmicas

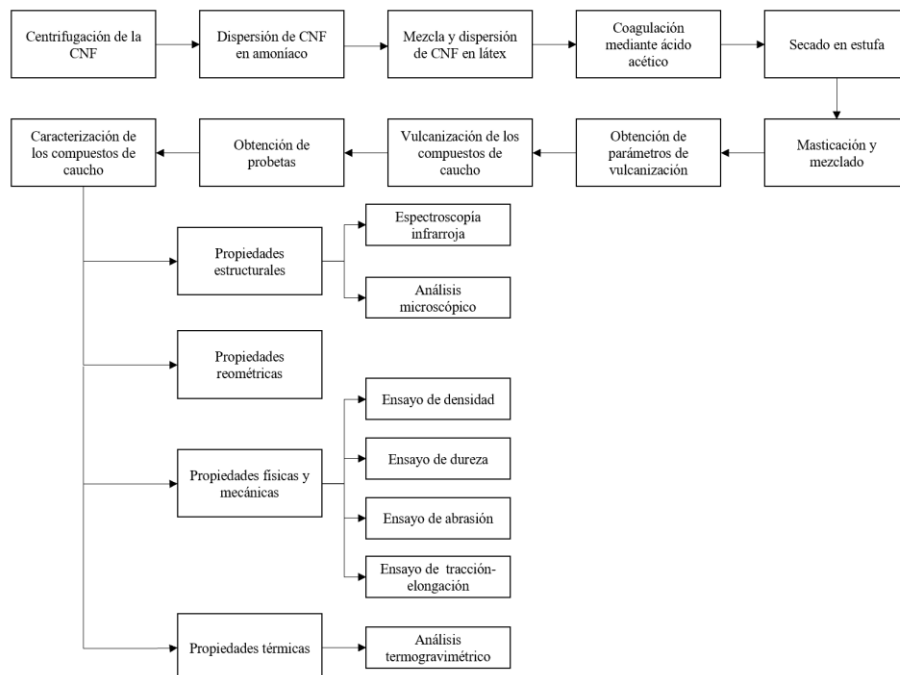
##### Análisis termogravimétrico (TGA)

Se utilizó el equipo analizador de temperatura NETZSCH TG 209 F3 (figura 20) para determinar el efecto del grado de refinación y la concentración de la CNF en la degradación de los compuestos de caucho. Se utilizaron muestras de aproximadamente 10 mg, las que se calentaron desde 25°C hasta 600°C en una atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min. Previo al análisis termogravimétrico, las muestras se secaron 2 horas a 60°C, para eliminar la humedad.



*Figura 20. Equipo NETZSCH TG 209 F3*

En la figura 21 se presenta el resumen del procedimiento de preparación y caracterización de los nanocompuestos.



*Figura 21. Esquema resumen del procedimiento de preparación y caracterización de los compuestos de caucho natural reforzados con CNF.*

## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Caracterización de la celulosa nanofibrilada (CNF)

La celulosa nanofibrilada con distinto grado de fibrilación según el número de pasadas por el homogeneizador a alta presión presenta la siguiente caracterización morfológica (tabla 7), según la metodología descrita en la sección 4.3.

**Tabla 7.** *Tamaño de la celulosa nanofibrilada según su grado de refinación.*

Nombre de la muestra	Número de pasadas por homogeneizador	Viscosidad intrínseca (ml/g)	Relación de aspecto	Largo promedio ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro promedio (nm)
CNF0	0	327	147	15,03	102
CNF4	4	1124	287	7,66	27
CNF12	12	1537	341	3,54	10

De la tabla anterior, se puede observar que a medida que el número de pasadas por el homogeneizador aumenta, disminuye el tamaño promedio de las muestras, aumentando su relación de aspecto y su área superficial de contacto. Además, todas las muestras poseen un diámetro promedio de partícula entre 10 y aproximadamente 100 nm, lo que las clasifica como potenciales reforzantes para los compuestos. Por otra parte, la fibrilación por homogeneización a alta presión disminuye el largo y diámetro promedio al 49% y 74% para la muestra de 4 pasadas, mientras que los disminuye al 76% y 90% para las muestras de 12 pasadas.

A continuación, en la tabla 8 se presenta la celulosa nanofibrilada usada para determinar el efecto de su concentración en compuestos de caucho. El tipo de refinación y pasadas por el homogeneizador fue elegido analizando los resultados mostrados en la sección 5.3.

**Tabla 8.** *Tamaño de la celulosa nanofibrilada para la preparación de los compuestos de caucho natural con distinta concentración de CNF.*

Nombre de la muestra	Número de pasadas por homogeneizador Panda Plus	Viscosidad intrínseca (ml/g)	Relación de aspecto	Largo promedio ( $\mu\text{m}$ )	Diámetro promedio (nm)
CNF0*	0	318	145	15,09	104

De la tabla 8, se puede observar que la muestra CNF0\* posee un diámetro cercano a 100 nm, por lo que tendría el potencial de actuar como carga reforzante. Evidentemente, lotes de producción diferentes tendrán características levemente diferentes, a pesar de ser producidos en las mismas condiciones, debido al desgaste propio de los equipos usados para la refinación

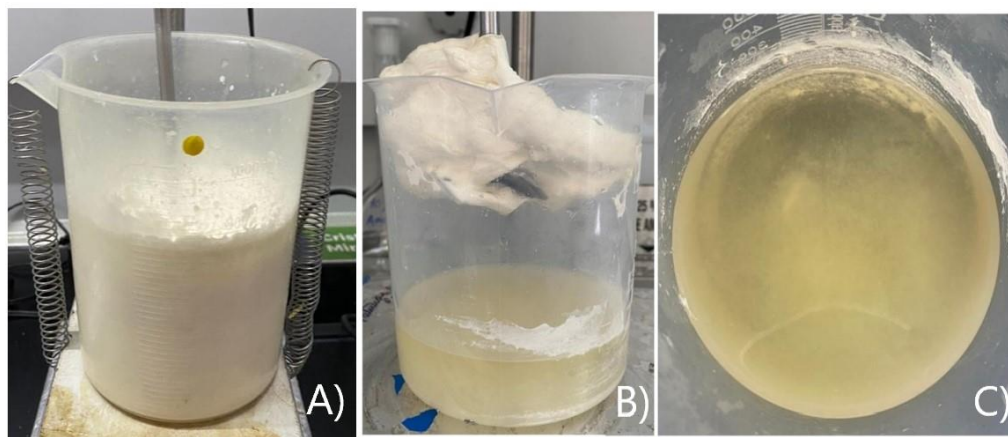


mecánica. En este caso, el segundo lote de producción de la muestra con 0 pasadas, CNF0\*, tiene un largo 0,39% mayor y un diámetro 1,96% mayor que el primer lote, lo que permite considerarlas como muestras suficientemente similares o iguales. La mínima diferencia presente, se puede atribuir a que la viscosidad es un método cuyos resultados pueden presentar variaciones menores, de acuerdo con las condiciones de su ejecución, como variaciones en la manipulación del viscosímetro o condiciones ambientales.

## 5.2 Preparación de los compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada a distinto grado de refinación.

Se insertaron las CNF en la matriz de caucho natural según lo mencionado en la metodología y este procedimiento fue óptimo para todos los compuestos desarrollados.

El proceso produce dos fases: el coágulo y el remanente de la coagulación (figura 22.B). En el remanente queda el sobrenadante de la coagulación donde se presenta una fracción mínima de sólidos, correspondientes a CNF y látex de caucho natural, que no logró adherirse al coágulo, como se observa en la figura 22.C. El rendimiento de este método fue mayor al 95% (Anexo 8.2), por lo tanto, se consideró óptimo para el desarrollo de este estudio.



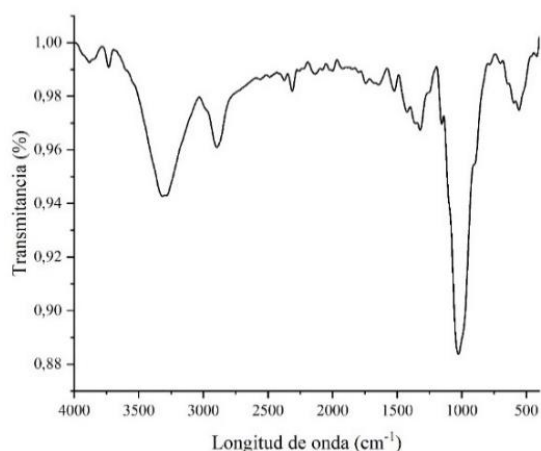
**Figura 22.** A) Mezcla en solución de CNF y látex de NR. B) Coágulo y remanente de los compuestos coagulados con ácido acético. C) Remanente del compuesto coagulado.

La explicación de este método se presenta en la sección 3.4.3.2 y se resume en que el látex de NR utilizado, que corresponde a una dispersión de las partículas de látex en agua estabilizadas en amoníaco y la mezcla de CNF en amoníaco (que proporcionó una carga negativa a la solución de CNF), para posteriormente, mantener estable la mezcla de CNF y látex de NR, proporcionando una dispersión uniforme en solución. Luego, la coagulación se logró interrumpiendo la suspensión estable de NR y CNF mediante la adición de ácido acético, disminuyendo el pH y cambiando la fuerza iónica del medio acuoso, permitiendo la neutralización de las partículas y el libre movimiento de las cadenas del caucho que atrapan la CNF, formándose un sólido coagulado junto con una solución acuosa sobrenadante, que se presentan en la figura 22.

## 5.3 Caracterización de los compuestos de caucho con celulosa nanofibrilada a distinto grado de refinación.

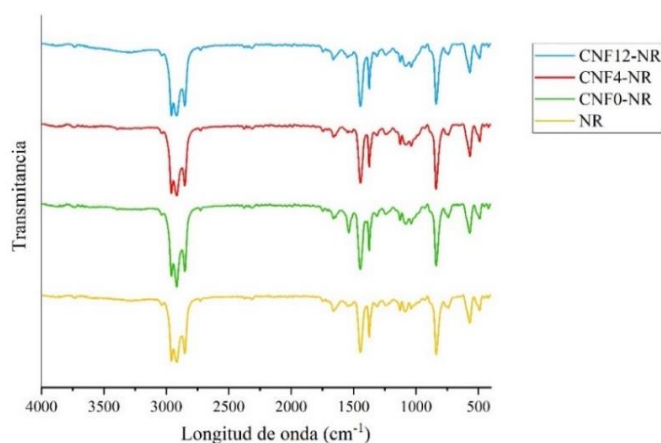
### 5.3.1 Propiedades estructurales

- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)



**Figura 23.** FTIR-ATR de la celulosa nanofibrilada.

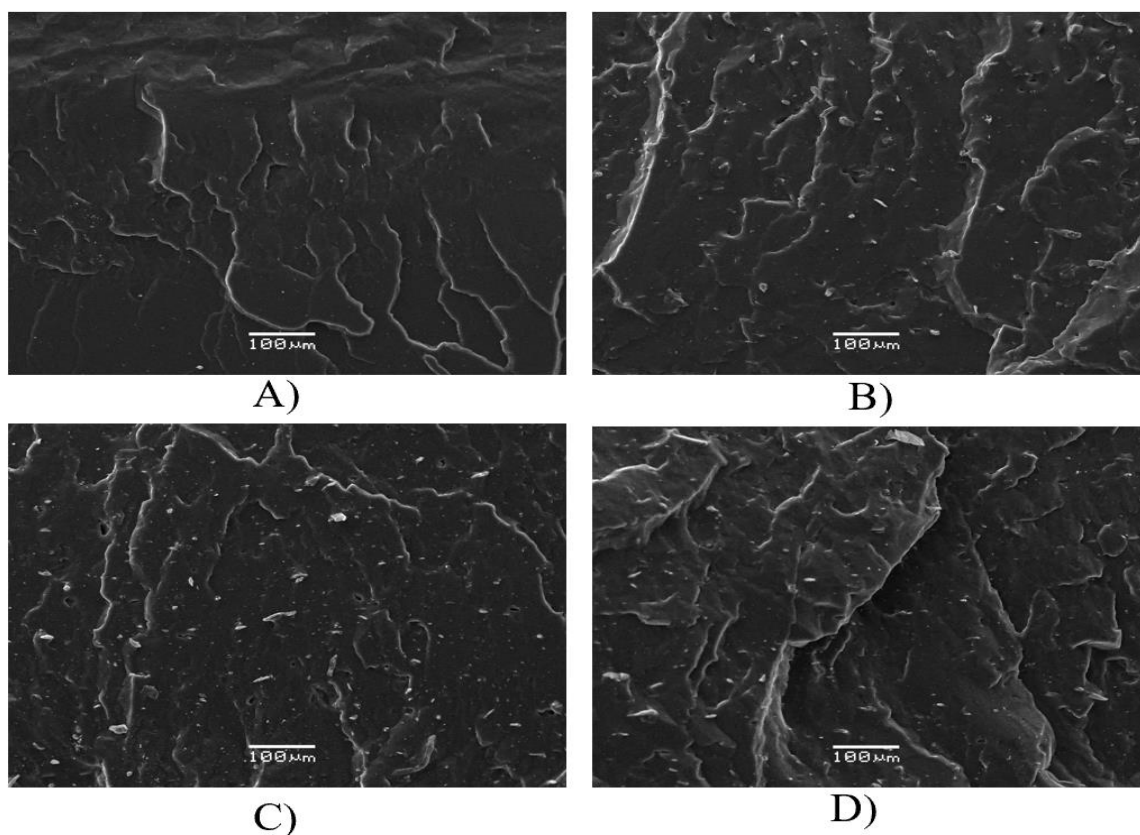
A partir de los resultados de la FTIR en modo reflexión total atenuada (ATR) para la celulosa nanofibrilada (figura 24) se pueden observar los siguientes peaks característicos; el peak alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  producto de la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH), el peak en  $2890\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace C-H, el peak en torno a  $1030\text{ cm}^{-1}$  que se debe a las vibraciones del estiramiento del enlace C-O-C en las cadenas de celulosa y el peak alrededor de  $1640\text{ cm}^{-1}$  producto de la naturaleza hidrofílica de la CNF que representa el grupo OH por vibración de flexión del agua adsorbida (Dominic et al., 2020). Se puede confirmar la presencia de CNF en los compuestos de caucho natural si presentan algunos de estos peaks.



**Figura 24.** FTIR-ATR de los coágulos de los compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación.

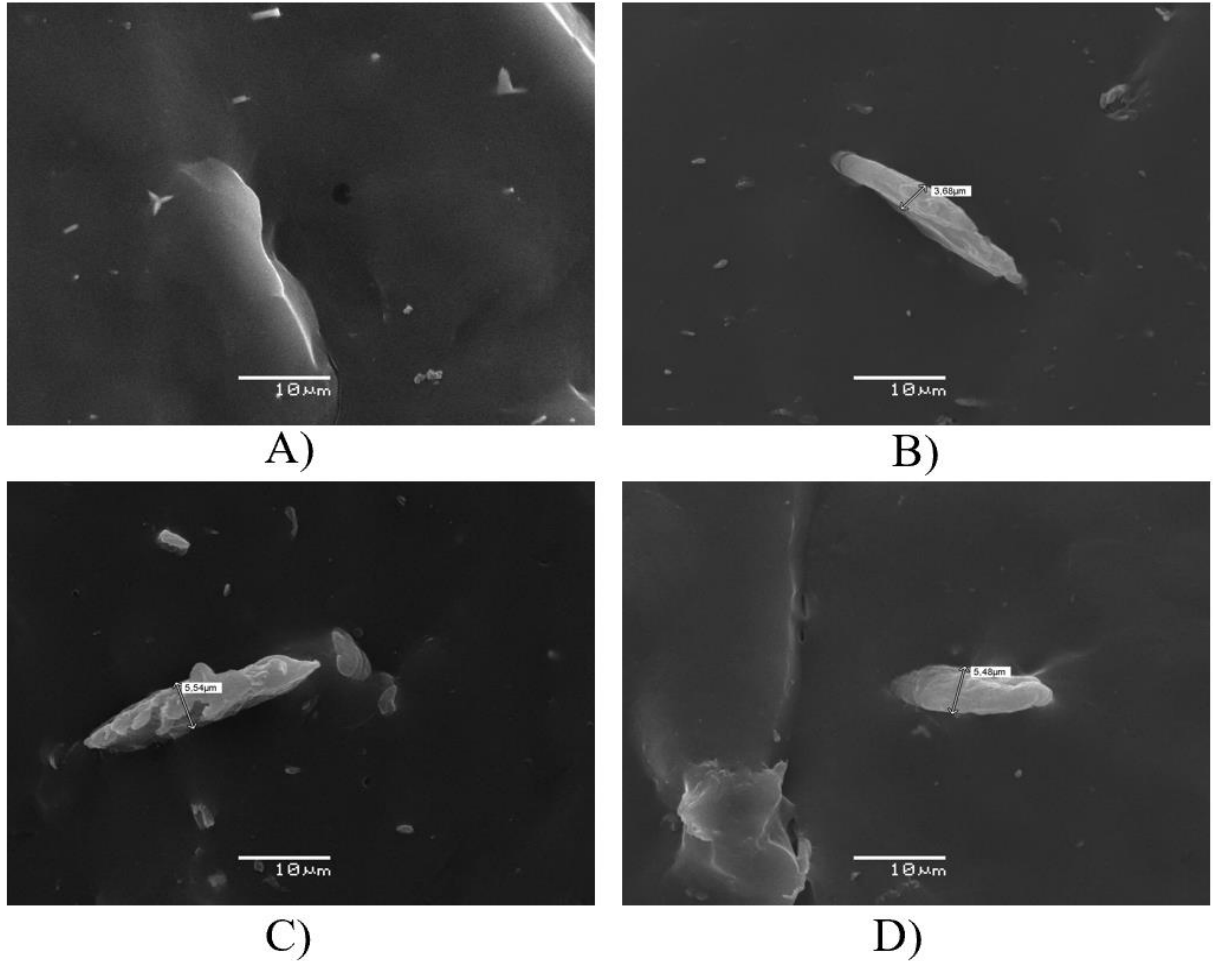
A partir de los FITR-ATR de los coágulos formados por NR y CNF (figura 24) se puede observar los principales peaks y bandas del caucho natural con su interacción con la CNF. Para el compuesto NR (sin CNF), se presentan la banda características con peaks entre 2965 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la región de estiramiento del enlace C-H, el peak de 1662  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye al estiramiento del enlace C=C, el peak de 1447  $\text{cm}^{-1}$  que se relaciona a la deformación del enlace  $\text{CH}_2$ , el peak a 1376  $\text{cm}^{-1}$  que se relaciona a la deformación del enlace  $\text{CH}_3$  y el peak a 841  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al modo oscilante del enlace  $\text{CH}_3$  (Agrebi et al., 2019). Se puede confirmar la presencia de CNF en los coágulos de los nanocompuestos, ya que se presenta el peak característico de la celulosa alrededor de 1030  $\text{cm}^{-1}$ , el cual no está presente en el compuesto sin CNF.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)



**Figura 25.** Micrografías obtenidas por SEM, 150 X, 20 kV. A) Compuesto NR. B) Compuesto CNF0-NR. C) Compuesto CNF4-NR. D) Compuesto CNF12-NR.

A partir de las micrografías SEM, se observa que el compuesto sin fibra (figura 25.A) presenta una superficie homogénea con rugosidades producto de la superficie de fractura del NR. En tanto, los compuestos con nanofibras (figura 25.B-25.D), tienen una superficie más rugosa; se observa que las fibras se adhieren al compuesto de caucho y parecen distribuirse homogéneamente en la matriz de caucho.



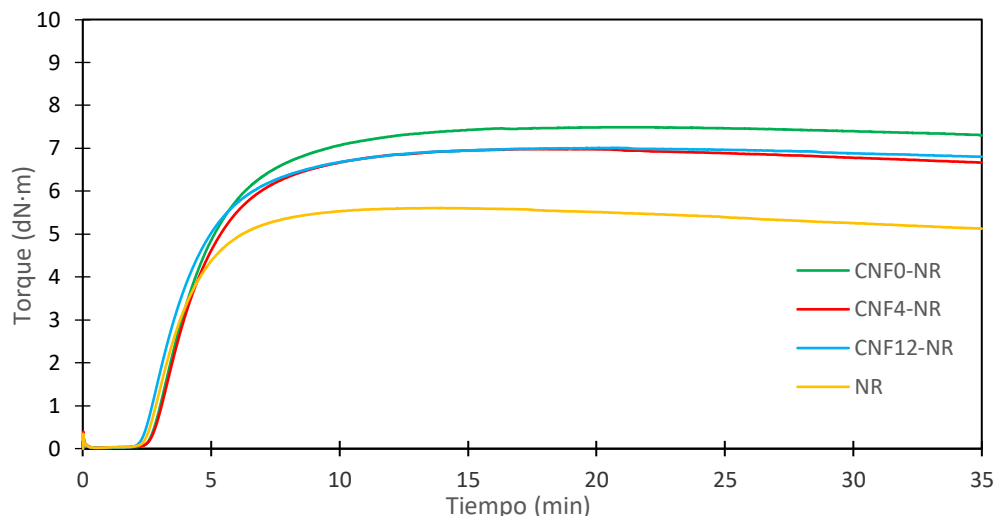
**Figura 26.** Micrografías obtenidas por SEM, 2000 X, 20 kV. A) Compuesto NR. B) Compuesto CNF0-NR. C) Compuesto CNF4-NR. D) Compuesto CNF12-NR.

A un mayor aumento en las micrografías, se puede observar de mejor manera la fibras en los compuestos de caucho, donde la matriz de NR corresponde a la zona oscura, mientras que las fibras corresponden a las morfologías blancas alargadas. A partir del mayor acercamiento, se puede observar que se presentan microfibras en la matriz del caucho, lo que no significa que no se presenten nanofibras (las cuales se podrían evidenciar a una mayor resolución y acercamiento). Los elementos blancos presentes en la figura 26.A, que corresponde a la matriz de NR sin CNF, corresponden al aditivo vulcanizante Oxido de Zinc (determinado a partir de un análisis elemental presente en el Anexo 8.4).

En resumen, se pudo corroborar la incorporación de las CNF a distinto grado de fibrilación en la matriz del caucho natural, mediante los análisis FTIR y SEM.

### 5.3.2 Propiedades reométricas

En la figura 27 se presentan las curvas reométricas de cada compuesto, obtenidas a través de la metodología detallada en la sección 4.5. Las curvas representan la evolución de la fase elástica de los compuestos de NR con y sin CNF en el tiempo. Mientras que el compuesto se va vulcanizando, dicha fase aumenta hasta llegar un valor máximo del torque ( $S'_{max}$ ).



**Figura 27.** Curvas reométricas de los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

**Tabla 9.** Parámetros de vulcanización de los compuestos NR con CNF a distinto grado de refinación.

Compuesto	ts2(min)	tc90 (min)	tc100 (min)	S'max (dN·m)	S'min(dN·m)	Velocidad de reacción (%/min)
NR	3,27 ± 0,06	6,35 ± 0,02	13,70 ± 0,23	5,61 ± 0,14	0,02 ± 0,00	32,41 ± 0,80
CNF0-NR	3,41 ± 0,01	8,23 ± 0,09	21,38 ± 0,34	7,49 ± 0,06	0,02 ± 0,00	20,77 ± 0,46
CNF4-NR	3,49 ± 0,20	7,84 ± 0,67	18,09 ± 2,33	6,99 ± 0,10	0,03 ± 0,01	23,17 ± 2,52
CNF12-NR	3,09 ± 0,08	7,68 ± 0,23	20,29 ± 0,71	7,01 ± 0,18	0,02 ± 0,00	21,83 ± 0,86

Del gráfico de la figura 27 se aprecian características propias de la curva reométricas del caucho natural que corresponden a una inducción característica, una meseta de vulcanización y una zona de reversión.

De la tabla 9, se pueden observar los valores de las propiedades reométricas, donde se presentan diferencias entre los valores de los compuestos con CNF en referencia al compuesto sin CNF. En particular, el torque máximo aumentó para todas las muestras con CNF, lo que da un primer indicio de que la adición de CNF actúa como reforzante en la matriz del NR, siendo el  $S'_{max}$  de los compuestos CNF0-NR, CNF4-NR y CNF12-NR el 33,5%, 24,6% y 25,0% mayor que el del compuesto sin fibra, respectivamente. Según un

análisis ANOVA (Anexo 8.3.1) se presentan diferencias estadísticamente significativas entre los valores de  $S'_{max}$  para los nanocompuestos, con un 95% de confianza. Este aumento se debe a que la incorporación de la nanofibra disminuye la movilidad de las cadenas de caucho, otorgándole mayor rigidez (Dominic et al., 2020), de manera que el principal mecanismo de refuerzo de la CNF es a través del entrelazamiento físico entre estas y el NR.

Con respecto al grado de fibrilación, el compuesto con menor grado de fibrilación, CNF0-NR obtuvo un mayor valor para  $S'_{max}$  que los compuestos con CNF más fibrilada, esto presenta una tendencia contraria a lo que se ha expresado en la literatura, estudios como el de Low et al., (2021), expresan que a una mayor relación de aspecto, disminuye el tamaño de las partículas del reforzante y aumenta el efecto de refuerzo, debido a que aumenta la superficie efectiva de interacciones entre la matriz del caucho y el refuerzo. Por lo tanto, se esperaría que el compuesto más refinado presentara un mayor torque, es decir, CNF12-NR, seguido de CNF4-NR y por último, CNF0-NR. El comportamiento obtenido se puede atribuir a que cuando la relación de aspecto de la fibra es demasiado alta, las fibras pueden enredarse durante el procesamiento, lo que provoca una mala dispersión (Djafari, 2017). Además, se debe considerar la escasa atracción física de la CNF hidrofílica y el NR hidrofóbico, lo cual da como resultado una alta inmiscibilidad entre ambas, provocando que la CNF posiblemente se disperse pobremente en la matriz de NR y genere la aglomeración de las fibras (Kumagai et al., 2019). Posiblemente, las fibras más refinadas, al tener una mayor cantidad de grupos hidroxilos expuestos, tienden a generar una mayor polaridad, sumado a la baja compatibilidad con la matriz del NR, provocan que las CNF se atraigan mayoritariamente entre sí y tiendan a formar aglomerados. Producto de lo anterior, durante el secado posiblemente las fibras más refinadas tiendan a juntarse entre sí.

Con respecto al torque mínimo ( $S'_{min}$ ), se puede observar que este aumenta al 50% solo en el compuesto CNF4-NR, con respecto al compuesto sin fibra, por lo tanto, este compuesto presenta mayor viscosidad. Para los otros compuesto no se presentan diferencias significativas para el valor del torque mínimo con respecto al compuesto sin refuerzo, presentándose una buena fluidez en estos compuestos. Según un análisis ANOVA (Anexo 8.3.2) se presentan diferencias estadísticamente significativas para los valores de  $S'_{min}$  entre CNF4-NR y los demás compuestos, con un 95% de confianza.

Por último, el tiempo de vulcanización  $t_{c90}$  en los compuestos con CNF es mayor que en el compuesto puro, debido a que la CNF tiene superficies funcionales (grupos hidroxilo) que restringen el movimiento de los radicales libres generados durante la vulcanización, lo que reduce la velocidad de curado (Kulshrestha et al., 2020). Además, la superficie más activa de la CNF puede absorber los acelerantes, lo que provoca un retraso en la reacción de vulcanización. Sumado a este mismo principio, se puede explicar que el tiempo  $t_{s2}$  (tiempo de inicio de la vulcanización) es mayor para los compuestos con CNF que el compuesto sin refuerzo, ya que la interacción de las fibras con los aceleradores provoca que no estén disponibles inmediatamente para su función, retrasando la reacción de vulcanización (Dominic et al., 2020). Por la misma razón anterior, se observa en la tabla 9 que la velocidad de reacción disminuye al añadir CNF. Para  $t_{c90}$  no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre éstos, pero si entre los nanocompuestos y el compuesto de solo NR

(Anexo 8.3.3). Mientras que para los valores de  $t_{s2}$  solo se presentan diferencias estadísticamente significativas entre los pares de compuestos CNF0-NR con CNF12-NR y CNF4-NR con CNF12-NR, entre el resto de los compuestos no se presentan diferencias (Anexo 8.3.4).

En resumen, la CNF aumentó el valor de  $S'_{max}$  en todos los casos, por lo tanto, actúa como reforzante en los compuestos de NR. Además, contrario a lo expresado en literatura, el compuesto con mayor valor de  $S'_{max}$  fue CNF0-NR, lo que se atribuye a la mala dispersión de CNF en la matriz de NR a mayores relaciones de aspecto y a la incompatibilidad de CNF con el NR, generando una posible aglomeración de las fibras en los compuestos con CNF más refinada. Además, como se menciona en la sección 3.3.1,  $S'_{max}$  se relaciona con otras propiedades tales como la dureza y el módulo de almacenamiento, por lo que se esperaría tener mejores valores en los resultados de estas propiedades para el compuesto con nanofibra sin refinar CNF0-NR.

### 5.3.3 Propiedades físicas, mecánicas y de resistencia a la abrasión

- Ensayo de dureza, densidad y abrasión

**Tabla 10.** Resultados de ensayos de dureza, densidad y pérdida de volumen por abrasión para los compuestos de CNF con distinto grado de refinación.

Compuesto	Dureza (Shore A)	Densidad (mg/cm <sup>3</sup> )	Pérdida de volumen por abrasión (mm <sup>3</sup> )
NR	38,1 ± 0,2	956,59 ± 0,08	190,3 ± 5,6
CNF0-NR	47,0 ± 0,8	970,42 ± 0,50	215,7 ± 10,0
CNF4-NR	44,7 ± 0,3	970,83 ± 0,35	212,9 ± 7,7
CNF12-NR	44,6 ± 0,3	1001,40 ± 0,08	224,5 ± 10,5

Se realizó un análisis ANOVA para la dureza, se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre los compuestos, menos en los pares de compuestos CNF4-NR y CNF12-NR (Anexo 8.3.5). De la tabla 10, se puede observar que todos los compuestos presentan una mejora en la dureza con respecto al compuesto sin CNF del 23,4%, 17,3% y 17,1%, para los compuestos con CNF de 0, 4 y 12 pasadas por el homogeneizador, respectivamente.

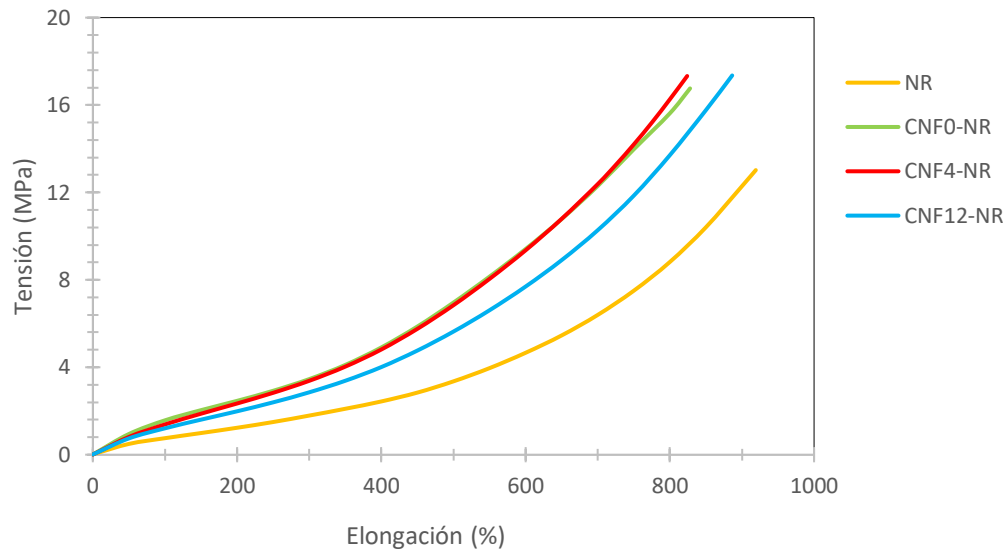
El aumento de esta propiedad coincide con los resultados de dureza usando CNF como reforzante en compuestos de NR reportados por Dominic et al. (2020) y Venugopal & Gopalakrishnan (2018). El aumento de la dureza en los compuestos con CNF se explica debido a que la incorporación de CNF disminuyó la elasticidad y flexibilidad de las cadenas poliméricas, lo que resulta en compuestos más rígidos (Zhou et al., 2015). El compuesto CNF0-NR presenta mayor dureza con respecto a los otros dos compuestos reforzados. Esto concuerda con la caracterización reométrica, discutida previamente, y refuerza la teoría de que las CNF de mayor relación de aspecto presentaron una mala distribución en la matriz de NR, producto de la mayor polaridad generada por la mayor cantidad de grupos hidroxilos expuestos y a la incompatibilidad de CNF con el NR.

Respecto a la densidad, todos los compuestos reforzados con CNF presentan mayor densidad que el compuesto no reforzado, correspondientes al 1,4%, 1,5% y 4,7% mayor que el compuesto sin fibra, para los compuestos CNF0-NR, CNF4-NR y CNF12-NR, respectivamente. Por lo tanto, disminuyó levemente la propiedad de ligereza de los materiales de NR al añadir CNF como reforzante. Kudori & Ismail (2020), encontraron que la densidad de compuestos de espuma de NR rellenos con fibra de kenaf aumenta a medida que disminuye el tamaño del relleno, ya que el relleno de tamaño más pequeño dificulta la formación de poros y aumenta la cantidad de matriz continua. En el presente estudio, el compuesto con fibras más refinadas es CNF12-NR y presenta un menor tamaño promedio de las partículas de relleno, coincidiendo con presentar un mayor valor medio para la densidad. Sin embargo, se realizó un análisis ANOVA para esta propiedad y se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre los compuestos, menos en los pares de compuestos CNF0-NR y CNF12-NR (Anexo 8.3.6), pero dado que igual hay un aumento según los promedios, se presenta la tendencia en menor magnitud.

Por otra parte, todos los compuestos con CNF presentan una mayor pérdida de volumen por abrasión que el compuesto sin CNF, correspondientes a un aumento del 13,3%, 11,8% y 18,0% para los compuestos CNF0-NR, CNF4-NR y CNF12-NR, respectivamente. Tendencia contraria a lo reportado por Dominic et al. (2020) y Kulshrestha et al. (2020), quienes señalan que, debido al aumento de los puntos de contacto de la CNF con el caucho, hay una mejora en la resistencia a la abrasión de los compuestos de caucho con CNF. Los resultados obtenidos en este estudio coinciden con los de Kumagai et al. (2019), quienes formulan compuestos de NR reforzados con CNF a partir de pulpa kraft blanqueada de pino basados en la distribución del diámetro de las nanofibras, en ambos casos la pérdida por abrasión en los compuestos reforzados aumenta y no se obtienen los mejores resultados para los compuestos preparados con fibras más refinadas, es decir, con las que se tendría más puntos de contacto entre la fibra y el NR, lo que atribuyen a la deficiente interfaz nanofibra-caucho y a que los CNF altamente fibrilados son más difíciles de manejar porque es difícil evitar su agregación. Como se ha mencionado, la interacción matriz de NR y reforzante CNF es pobre, debido a su incompatibilidad, siendo la posible causa de la alta pérdida por abrasión obtenida. Además, se sabe que la resistencia a la abrasión se ve afectada por las interacciones matriz-relleno y por lo tanto, se puede mejorar aumentando la interacción de caucho con el relleno (Jung & Sodano, 2020). Por lo tanto, el compuesto sin refinar CNF0-NR presenta igual desventaja en esta propiedad que los compuestos elaborados con nanofibras más refinadas.



- Ensayo de tensión



**Figura 28.** Curvas de tensión-elongación de los compuestos de NR con CNF de distinto grado de refinación. (A modo de representación y para efectos comparativos, se grafica la curva más representativa del ensayo realizado por triplicado para cada compuesto.)

**Tabla 11.** Propiedades mecánicas del ensayo de tracción para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

Compuesto	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo al 300% (MPa)
NR	13,02 ± 0,44	919,21 ± 10,7	1,79 ± 0,02
CNF0-NR	16,76 ± 1,25	828,07 ± 32,9	3,46 ± 0,08
CNF4-NR	17,33 ± 1,40	824,08 ± 6,4	3,38 ± 0,28
CNF12-NR	17,35 ± 0,55	886,47 ± 18,6	2,85 ± 0,11

A partir del ensayo de tracción, en la figura 28 se puede apreciar el comportamiento de los compuestos bajo tensión y en la tabla 12 se presentan las propiedades mecánicas obtenidas. Se observa que la CNF provocó un aumento en la resistencia a la tracción del 28,7%, 33,1% y 33,3% sobre el compuesto sin CNF, para los compuestos CNF0-NR, CNF4-NR, CNF12-NR, respectivamente. Según un análisis ANOVA (Anexo 8.3.8) no se presentan diferencias estadísticamente significativas en la resistencia a la tracción entre los 3 nanocompuestos reforzados con CNF, con un 95% de confianza, por lo tanto, el grado de refinación de la CNF no afecta significativamente esta propiedad. Por otra parte, la incorporación de CNF causó una disminución en el alargamiento a la rotura del 9,9% y 10,3% en comparación el compuesto sin CNF, para los compuestos CNF0-NR y CNF4-NR, respectivamente. Según un análisis ANOVA, no se presentan diferencias estadísticamente significativas para esta propiedad entre los pares de compuestos NR con CNF12-NR y CNF4-NR con CNF0-NR, pero si en los demás pares con un 95% de confianza (Anexo 8.3.9). La posible razón de la disminución de esta propiedad es que la incorporación de fibra en la matriz polimérica reduce

la movilidad de esta, lo que resulta en una mayor rigidez del compuesto (Kumar et al., 1995); además, se debe tener en cuenta que la CNF añadida es considerablemente más rígida y menos extensible que el caucho natural, aportando a la disminución de esta propiedad (Somseemee et al., 2021).

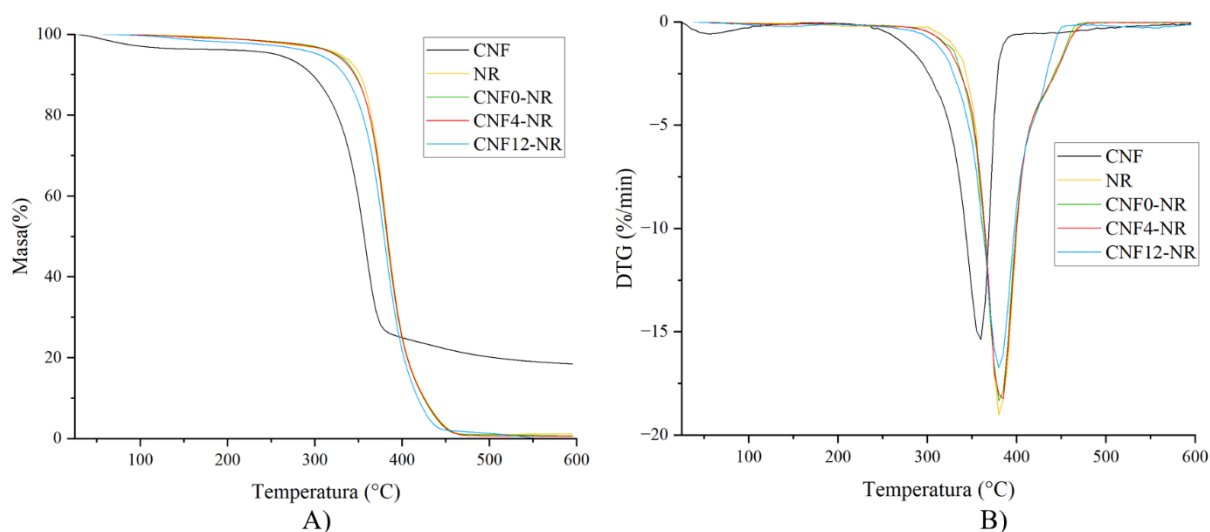
Por otro lado, el módulo al 300% de elongación aumenta para todos los casos reforzados con CNF, lo que demuestra que a pesar de la incompatibilidad, hubo una interacción suficiente y efectiva entre la matriz de CNF y NR para mejorar esta propiedad en los compuestos, ya que la incorporación de fibra en la matriz de NR reduce la movilidad de las cadenas poliméricas, otorgando mayor rigidez al material compuesto. Según Dominic et al. (2020), la movilidad restringida de las cadenas del polímero en las redes reticuladas 3D Zn/CNF (por la interacción entre la CNF y el ZnO) y CNF/CNF son también responsables del aumento del módulo. Según un análisis ANOVA para el módulo al 300%, se presentan diferencias estadísticamente significativas en todos los pares de compuestos, menos en el par CNF0-NR y CNF4-NR (Anexo 8.2.10). De modo que, los compuestos con nanofibras menos fibriladas presentan mejores valores para esta propiedad.

Estos resultados de las propiedades mecánicas son acordes a los esperados y coinciden con la tendencia reportada en los estudios de Abraham et al. (2012), Kulshrestha et al. (2020) y Zhang et al. (2014), ya que los compuestos de NR reforzados con la CNF preparada para este trabajo, sí muestran una capacidad de refuerzo. En cuanto al tamaño de las fibras, se obtuvieron resultados similares en las propiedades mecánicas obtenidas para los compuestos con distinto grado de fibrilación, no presentándose diferencias entre ellos en la resistencia a la tracción, mientras que para el módulo al 300% los mejores valores de refuerzo corresponden a los obtenidos por compuestos sin homogeneizar (CNF0-NR) y con una homogeneización media (CNF4-NR). Según la literatura, a menor tamaño o mayor relación de aspecto de la CNF, hay una mayor cantidad de puntos de contacto entre la CNF y el NR, es decir, hay mayor área superficial de interacción en la interfaz reforzante-matriz, lo que permite una mejor distribución de cargas mecánicas en el compuesto (Roy et al., 2020). Kumagai et al. (2019), que también estudio el efecto en las propiedades mecánicas de compuestos de NR reforzados con distinto tamaño de CNF, plantea que la CNF altamente fibrilada probablemente se aglomera durante la etapa de secado de los coágulos, lo que podría explicar que no se presenten propiedades mecánicas significativamente mayores para los compuestos reforzados con CNF más fibriladas (de menor tamaño), esto podría mejorar optando por otros métodos de secado, como por ejemplo emplear estufas de secado al vacío que permitieran un menor tiempo de secado o modificando la superficie de la CNF para obtener una mejor compatibilidad nanofibra-caucho, mejorando la dispersión y previniendo la aglomeración.

Hasta este punto, se puede concluir que de momento no es necesario homogeneizar las nanofibras, ya que no se obtuvieron mejoras considerables en las propiedades de los compuestos con fibras más fibriladas. En particular, el compuesto de NR con CNF con 0 pasadas por el homogeneizador con una concentración de CNF de 5 phr (CNF0-NR), logró mejorar el S'max al 33,52%, la dureza al 23,4%, el módulo al 300% al 93,2%, en comparación al compuesto de caucho sin CNF.

### 5.3.4 Propiedades térmicas

- Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimetría diferencial (DTG)



**Figura 29.** A) Análisis termogravimétrico de los compuestos de NR reforzados con CNF a distinto grado de refinación. B) Termogravimetría diferencial de los compuestos de NR reforzados con CNF a distinto grado de refinación.

**Tabla 12.** Análisis TGA para los compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación.

Compuesto	Temperatura al 10% de pérdida en peso (°C)	Temperatura al 50% de pérdida en peso (°C)	Temperatura de degradación máxima (°C)	% Pérdida de masa	% Residuos
CNF	297,2	356,2	359,8	81,48	18,52
NR	351,3	383,4	379,8	98,80	1,20
CNF0-NR	346,5	382,3	379,8	99,31	0,69
CNF4-NR	345,6	382,8	384,9	99,42	0,58
CNF12-NR	333,8	379,1	379,8	99,96	0,04

Es importante estudiar la influencia de las nanofibrillas de celulosa en la estabilidad térmica del caucho natural, ya que la degradación térmica de los materiales de celulosa o la reducción de las propiedades mecánicas a temperaturas elevadas limitan su aplicación. El perfil de la degradación de la CNF involucra dos etapas principales, con tasas máximas de pérdida de peso alrededor de 60°C y 360°C. La primera etapa es producto de la pérdida de humedad al calentarse, la segunda etapa se relaciona con la carbonización en presencia de nitrógeno de los componentes de la celulosa. Según Zhang et al. (2014), la degradación de la CNF a temperaturas más bajas se atribuye a la evolución de gases no combustibles como el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, el ácido fórmico y el ácido acético, mientras que se

cree que la segunda etapa de degradación es por la carbonización en presencia de nitrógeno (pirólisis) y la evolución de gases combustibles. La estabilidad térmica inicial de la nanocelulosa es mucho más baja que la de la NR; sin embargo, su carbón residual en este caso es 18,52% en peso, un porcentaje mucho mayor que el valor de residuos de NR (menor a 1%) y los compuestos (menores a 1% en peso también).

El paso de descomposición de las cadenas moleculares de NR se inicia principalmente por el rompimiento térmico de los enlaces de la cadena C-C, obteniéndose como productos de degradación del cis-1,4-poliisopreno como isopreno, dipenteno y pequeñas cantidades de p-menteno (Zhou et al., 2015). De la figura 29 se puede ver que el NR y los compuestos de caucho con CNF presentan un perfil de degradación similar. Además, la existencia de un solo paso de degradación en los compuestos confirmó nuevamente la uniformidad del sistema y evidenció la existencia de la red tridimensional interconectada del complejo NR-nanocelulosa. La degradación de los nanocompuestos se puede definir en dos fases, la primera corresponde al deterioro de la cadena polimérica y la red de enlaces cruzados en productos simples y, en la segunda fase, la volatilización de los productos más simples formados en el primer paso (Thomas et al., 2015).

De las curvas TGA se observa que la degradación de los nanocompuestos comienza a menores temperaturas que el compuesto sin CNF. De la tabla 12, se puede ver que al añadir CNF disminuye levemente la temperatura al 10% y 50% de pérdida de peso, debido a la degradación térmica temprana de la CNF. La temperatura de degradación máxima se mantiene prácticamente constante, presentando un leve aumento para el compuesto CNF4-NR; una posible explicación de este leve aumento es debido a que la descomposición de CNF da como resultado la formación de volátiles y carbón, estos residuos actúan como una barrera protectora tanto para la transferencia de masa como de energía en los compuestos de caucho (Dominic et al., 2020). A partir de lo anterior, se puede deducir que la estabilidad térmica del NR no se vio afectada significativamente por la adición de CNF, de modo que no limitaría el procesamiento de los compuestos de NR ni disminuiría considerablemente su estabilidad térmica.

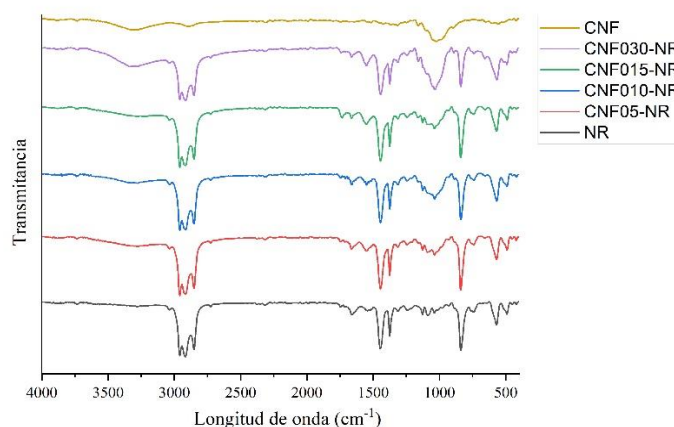
Si bien, hasta el momento, para las propiedades analizadas se obtuvieron valores similares entre los compuestos de CNF con distintos grados de fibrilación, considerando prioritariamente las propiedades del torque máximo ( $S'_{max}$ ), la dureza y el módulo al 300%, se concluye que el compuesto CNF0-NR es aquel que presenta los mejores resultados. Además, se debe tener en cuenta la procesabilidad de la celulosa nanofibrilada no homogeneizada a alta presión (0 pasadas por homogeneizador), al ser obtenida solo mediante refinación en un refinador de discos, su procesamiento implica un menor costo energético, y por lo tanto, menor costo económico. También, se debe considerar el menor tiempo asociado a su producción, lo que convierte a la CNF con 0 pasadas en un conveniente y prometedor reforzante de los compuestos de NR. Por lo tanto, se procedió en la experimentación con este tipo de CNF para la obtención de los próximos resultados.

## 5.4 Caracterización de los compuestos de caucho con distintas concentraciones de celulosa nanofibrilada.

En esta sección, es importante mencionar que los nanocompuestos realizados a distintas concentraciones de CNF, se prepararon con la muestra de nanocelulosa CNF0\*, que corresponde a CNF con 0 pasadas por el homogeneizador, pero preparada a partir de otro lote a las mismas condiciones que el lote anterior. Además, el compuesto CNF05-NR, corresponde a un nuevo compuesto de 5 phr que se realizó con esta nueva muestra de CNF.

### 5.4.1 Propiedades estructurales

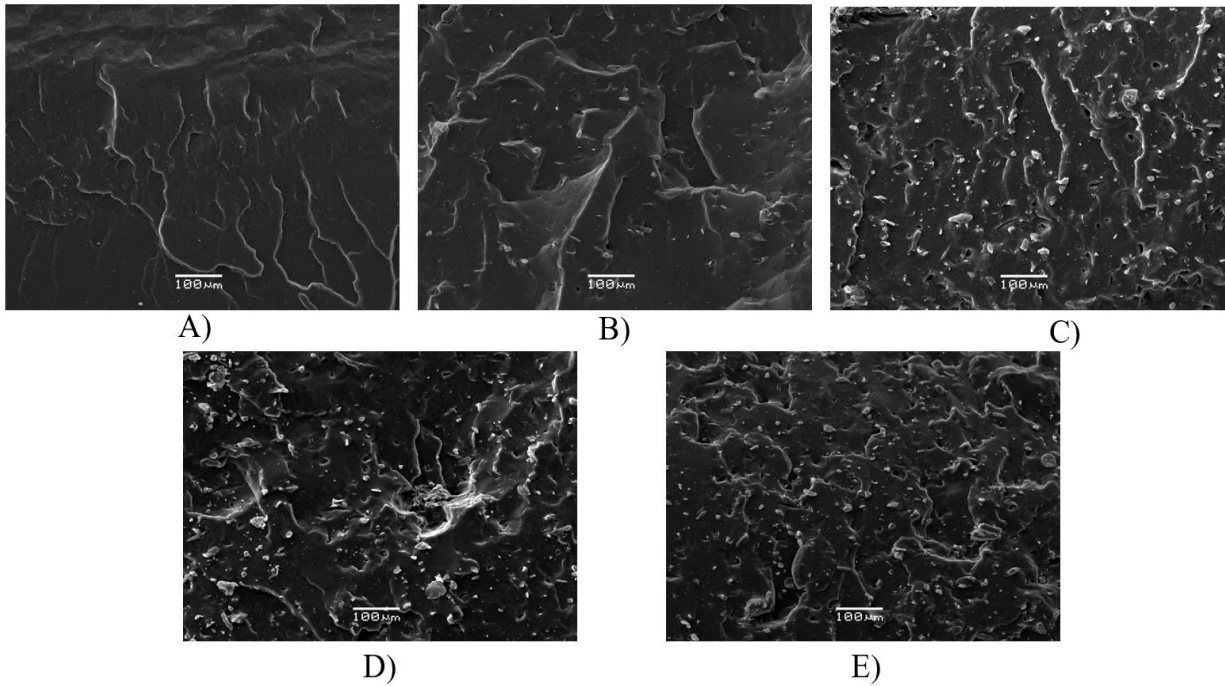
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)



*Figura 30. FTIR-ATR de los coágulos de los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.*

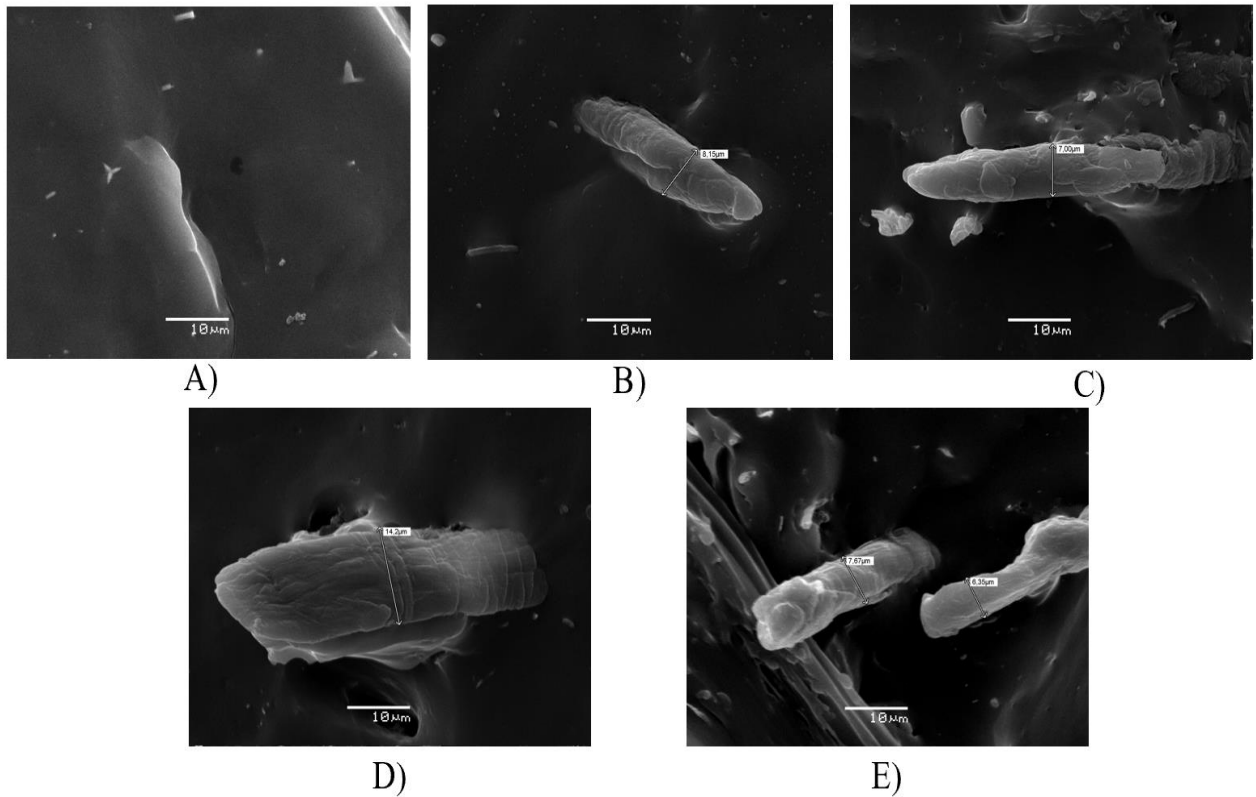
De la figura 30, se pueden observar los peaks característicos del NR, ya mencionados en la sección 5.3.3, que corresponden a los peaks entre 2965 y 2850 cm<sup>-1</sup> producto de la región de estiramiento del enlace C-H, el peak de 1662 cm<sup>-1</sup> se atribuye al estiramiento del enlace C=C, el peak de 1447 cm<sup>-1</sup> que se relaciona a la deformación del enlace CH<sub>2</sub>, el peak a 1376 cm<sup>-1</sup> producto de la deformación del enlace CH<sub>3</sub> y el peak a 841 cm<sup>-1</sup> que corresponde al modo oscilante del enlace CH<sub>3</sub> (Agrebi et al., 2019), los que están presentes en el compuesto NR y en todos los nanocompuestos. Por otra parte, en los coágulos de los nanocompuestos se presenta el peak característico de la celulosa en 1030 cm<sup>-1</sup> producto de las vibraciones de estiramiento del enlace C-O-C, como también el peak alrededor de 3300 cm<sup>-1</sup> producto de la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo, los cuales no están presente en el compuesto sin CNF. En general, se puede observar que a medida que aumenta la concentración de CNF en los compuestos, se observa un aumento gradual en la intensidad de estos peaks. Por lo tanto, se puede confirmar la presencia de CNF en los nanocompuestos. El comportamiento obtenido en los peaks y su intensidad coincide con los espectros FTIR reportados por Zhang et al. (2014), quienes también estudiaron el reforzamiento de NR con CNF a partir de PKBE a distintas concentraciones de nanofibra.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)



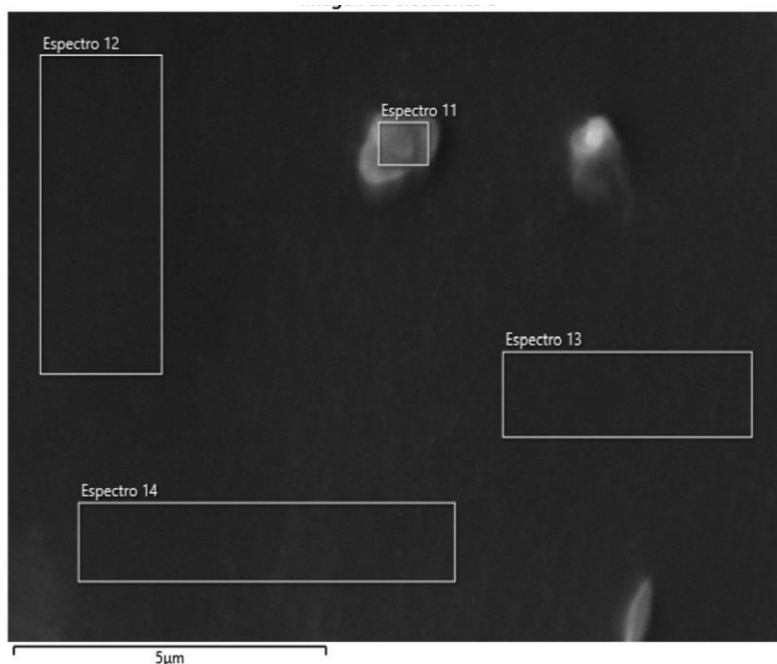
**Figura 31.** Micrografías obtenidas por SEM, 150 X, 20 kV. A) Compuesto NR. B) Compuesto CNF05-NR. C) Compuesto CNF010-NR. D) Compuesto CNF015-NR. E) Compuesto CNF030-NR.

A partir de las micrografías SEM, al igual como se mencionó en la sección 5.3.3 se observa que el compuesto sin fibra (figura 31.A) presenta una superficie homogénea con rugosidades producto de la superficie de fractura del NR, mientras que los compuestos con nanofibras (figura 31.B-31.D), tienen una superficie aún más rugosa, la cual aumenta al aumentar la carga de CNF. Además, se puede observar una mayor densidad de CNF a medida que aumenta la concentración de nanofibra. Se observa que las fibras se adhieren al compuesto y parecen distribuirse homogéneamente en la matriz de caucho.



**Figura 32.** Micrografías obtenidas por SEM, 2000 X, 20 kV. A) Compuesto NR. B) Compuesto CNF05-NR. C) Compuesto CNF010-NR. D) Compuesto CN015-NR. E) Compuesto CNF030-NR.

A un mayor aumento en las micrografías, se puede observar de mejor manera la fibras en los compuestos de caucho (figura 32). La matriz de NR corresponde a la zona oscura, mientras que las fibras corresponden a las morfologías blancas alargadas. Como se menciona en la sección 5.3.1 los elementos blancos presentes en la figura 32.A, que corresponde a la matriz de NR sin CNF, corresponden al aditivo vulcanizante oxido de zinc (determinado a partir de un análisis elemental presente en el Anexo 8.4). Se observa que se presentan microfibras en la matriz del caucho, lo que no significa que no se presenten nanofibras (las cuales se podrían evidenciar a una mayor resolución y acercamiento). Además, se confirma la presencia de CNF en los nanocompuestos a partir de un análisis elemental EDS:



**Figura 33.** Micrografía del compuesto CNF05-NR, con distintos espectros a analizar elementalmente.

**Tabla 13.** Resultados del análisis elemental del espectro 11 del compuesto CNF05-NR.

Espectro 11		
Elemento	% peso	% atómico
C	78,20	85,76
Zn	4,92	0,99
O	15,31	12,60
S	1,57	0,65
Total	100	100

**Tabla 14.** Resultados del análisis elemental de los espectros 12,13 y 14 del compuesto CNF05-NR.

Elemento/Espectro	Espectro 12		Espectro 13		Espectro 14	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
C	90,46	96,17	87,48	95,03	87,34	94,79
Zn	4,90	0,83	6,92	1,38	6,50	1,30
O	2,56	2,04	3,22	2,63	3,46	2,82
S	2,09	0,83	2,37	0,97	2,70	1,10
Total	100	100	100	100	100	100

A partir de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva o EDS, se analizó el espectro 11 presente en el nanocompuesto CNF05-NR. El análisis elemental se presenta en la tabla 13, a

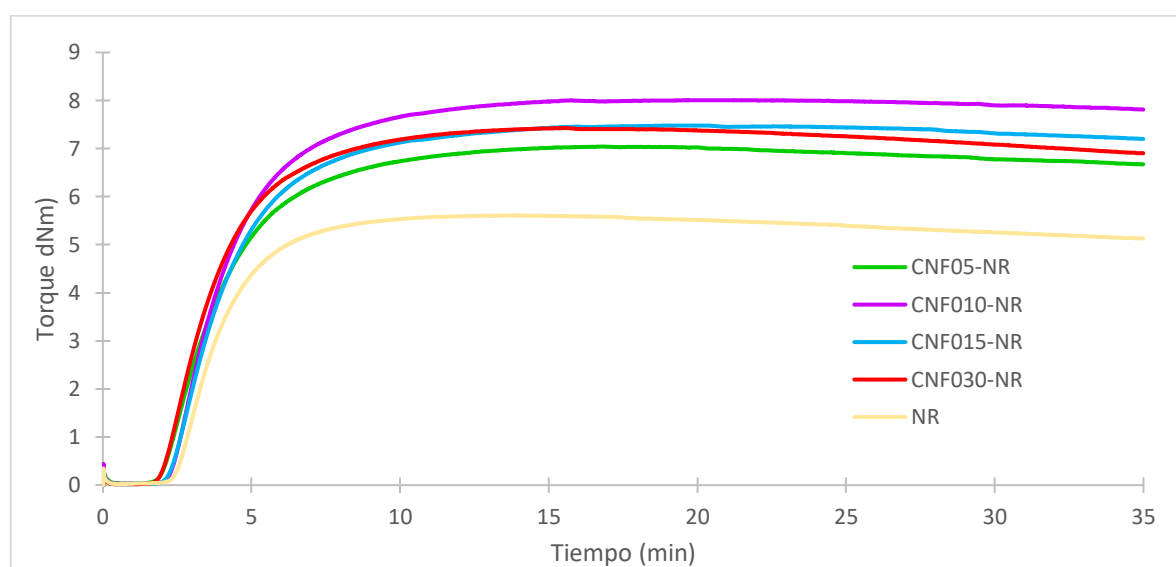


partir del alto contenido de Carbono y Oxígeno, se puede deducir que el espectro 11 corresponde a una fibra de celulosa. Por lo tanto, se puede evidenciar la presencia de la CNF en la matriz del caucho natural.

Del análisis elemental de los espectros 12,13 y 14 (tabla 14), se observa una alta cantidad de Carbono, presente por sobre los otros elementos y menor contenido de Oxígeno, lo que deduce que se trate solo de la matriz de NR, sin presencia de CNF en esas zonas.

En resumen, se pudo corroborar la incorporación de las distintas concentraciones de CNF mediante los análisis FTIR (mayor pronunciación en peak característico a mayor concentración) y SEM (mayor densidad de CNF a medida que aumenta la concentración).

## 5.4.2 Propiedades reométricas



**Figura 34.** Curvas reométricas de los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

**Tabla 15.** Parámetros de vulcanización de los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

Compuesto	ts2 (min)	tc90 (min)	tc100 (min)	S'max (dN·m)	S'min (dN·m)	Velocidad de reacción (%/min)
NR	3,27 ± 0,06	6,35 ± 0,02	13,70 ± 0,23	5,61 ± 0,14	0,02 ± 0,00	32,41 ± 0,80
CNF05-NR	2,81 ± 0,04	7,58 ± 0,32	17,95 ± 1,66	7,05 ± 0,02	0,03 ± 0,00	21,01 ± 1,18
CNF010-NR	2,96 ± 0,05	7,68 ± 0,04	18,26 ± 4,00	8,03 ± 0,15	0,02 ± 0,01	21,22 ± 0,16
CNF015-NR	3,01 ± 0,05	7,73 ± 0,32	18,16 ± 2,07	7,48 ± 0,14	0,02 ± 0,00	21,25 ± 1,24
CNF030-NR	2,71 ± 0,09	7,07 ± 0,18	16,32 ± 0,74	7,43 ± 0,27	0,02 ± 0,00	22,98 ± 0,44

Del gráfico de la figura 34 se aprecia una inducción característica, una meseta de vulcanización y una zona de reversión, características propias de la curva reométrica del NR.

De la tabla 15, para todos los nanocompuestos el tiempo de curado ( $t_{c90}$ ) es mayor que para el compuesto NR puro, un análisis ANOVA para  $t_{c90}$ , indica que no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre CNF05-NR, CNF010-NR y CNF015-NR, pero si entre estos y los demás compuestos (Anexo 8.5.2). Debido a que la CNF tiene superficies más activas que pueden absorber los aceleradores, lo que retrasa la reacción de curado (Sae-Oui et al., 2002) y que se ve reflejado en la menor velocidad de reacción presentes en los nanocompuestos. Mientras que el tiempo scorch ( $t_{s2}$ ) disminuye para los compuestos reforzados con CNF, mediante un análisis ANOVA se presentan diferencias estadísticamente significativas para  $t_{s2}$  entre los nanocompuestos, menos en los pares CNF010-NR con CNF015-NR y CNF05-NR con CNF030-NR (Anexo 8.5.1).

Además, se puede observar que el torque máximo aumentó para todas las muestras con CNF. Siendo el 25,7%, 43,1%, 33,3% y 32,4% mayor que el valor de  $S'_{max}$  del compuesto sin fibra, para los compuestos CNF05-NR, CNF010-NR, CNF015-NR y CNF030-NR, respectivamente. Además, se realizó un análisis ANOVA para  $S'_{max}$  y se obtuvo que se presentan diferencias estadísticamente significativas entre los compuestos, menos para el par entre CNF015-NR y CNF030-NR (Anexo 8.5.3). El aumento en  $S'_{max}$  en los nanocompuestos se debe a la restricción de la movilidad de las cadenas del caucho producto de la inserción de la CNF, otorgándole mayor rigidez (Zhou et al., 2015). El mayor valor para  $S'_{max}$  obtenido fue para el compuesto con 10 phr de CNF y se observa un aumento de  $S'_{max}$  a medida que se aumenta la carga de CNF, debido a la mayor interacción entre la CNF y la matriz de NR, pero a las mayores concentraciones estudiadas (correspondiente a 15 y 30 phr), los compuestos disminuyen en valor de esta propiedad. Una posible explicación de este comportamiento se debe a que al aumentar la carga de CNF se provoca la aglomeración de las nanofibras dando como resultado interacciones reducidas de CNF en la matriz de NR, posiblemente derivadas de una dispersión inadecuada de los nanocompuestos a estas cargas, disminuyendo así, la densidad de entrecruzamiento en la vulcanización de los compuestos y por lo tanto, provocando la disminución de  $S'_{max}$ . Dominic et al., (2020) y Kulshrestha et al., (2020) también estudiaron las propiedades reométricas del efecto de la concentración de CNF a partir de otras materias primas en compuestos de NR y sus resultados concuerdan con el comportamiento de los parámetros de vulcanización obtenidos.

Con respecto al torque mínimo, este aumenta en 50% solo en el compuesto con la concentración de 5 phr, por lo tanto, este compuesto presenta mayor viscosidad. Para los compuestos con mayor concentración no se presentan diferencias en el valor del torque mínimo con respecto al compuesto sin refuerzo, lo que se verifica según un análisis ANOVA para  $S'_{min}$ , del cual no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre los compuestos, excepto para el compuesto CNF05-NR con respecto a los demás (Anexo 8.5.4).

### 5.4.3 Propiedades físicas, mecánicas y de resistencia a la abrasión

- Ensayo de dureza, densidad y abrasión

**Tabla 16.** Resultados de ensayos de dureza, densidad y abrasión para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

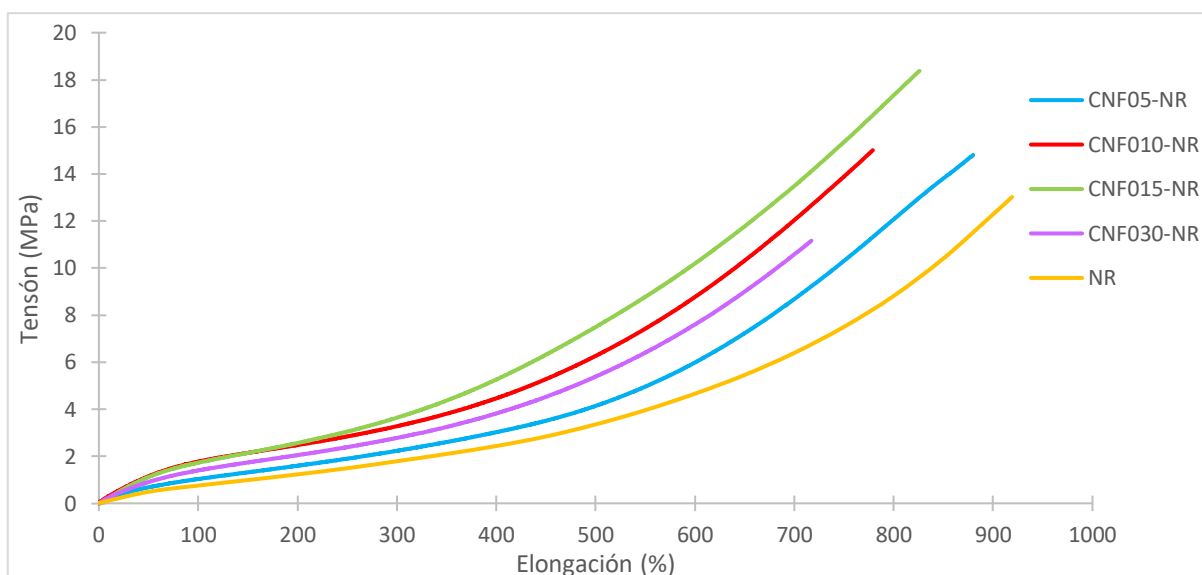
Compuesto	Dureza (Shore A)	Densidad (g/cm <sup>2</sup> )	Pérdida de volumen por abrasión (mm <sup>3</sup> )
NR	38,1 ± 0,2	0,95659 ± 0,00008	190,3 ± 5,6
CNF05-NR	45,4 ± 0,3	0,97069 ± 0,00054	252,6 ± 12,4
CNF010-NR	51,2 ± 0,5	0,98456 ± 0,00015	251,3 ± 6,2
CNF015-NR	49,4 ± 0,5	0,98181 ± 0,00036	255,0 ± 5,0
CNF030-NR	49,9 ± 0,9	1,00488 ± 0,00096	259,7 ± 8,9

De la tabla 16, se observa que todos los compuestos presentan una mejora en la dureza con respecto al compuesto sin CNF del 19,2%, 34,4%, 29,7% y 31,0%, para los compuestos con 5,10,15 y 30 phr de CNF, respectivamente. Mediante un análisis ANOVA para la dureza se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre los compuestos, menos para el par CNF015-NR y CNF030-NR (Anexo 8.5.5). La dureza se relaciona con el torque máximo, el compuesto CNF010-NR presentó mayor dureza, coincidiendo con el resultado esperado. A medida que aumenta la concentración de CNF, aumenta la rigidez de los compuestos de caucho, aumentando el valor de su dureza. Esta tendencia coincide con los resultados reportados por Dominic et al. (2020) y Venugopal & Gopalakrishnan (2018). No obstante, para los compuestos con mayores concentraciones de CNF (CNF015-NR y CNF030-NR) se observa una ligera disminución de esta propiedad, lo que puede atribuirse a la agregación de las nanofibras debido a una mala dispersión a mayores concentraciones (Kulshrestha et al., 2020) y/o a la mala adherencia de las fibras en la matriz de NR.

Respecto a la densidad, todos los compuestos reforzados con CNF presentan mayor densidad que el compuesto no reforzado. Mediante un análisis ANOVA se presentan diferencias estadísticamente significativas para la densidad entre todos los compuestos (Anexo 8.5.6). Por otra parte, todos los compuestos con CNF presentan una mayor pérdida de volumen por abrasión que el compuesto sin CNF, correspondientes a un aumento de la propiedad en un 32,7%, 32,1%, 34,0% y 36,5%, para los compuestos CNF05-NR, CNF010-NR, CNF015-NR y CNF030-NR, respectivamente. Se realizó un análisis ANOVA para esta propiedad, se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre el compuesto de sólo caucho NR y los nanocompuestos, pero no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre los nanocompuestos (Anexo 8.5.7). Para esta propiedad, se tiene una tendencia contraria a los resultados reportados por Dominic et al. (2020) y Kulshrestha et al. (2020), quienes

señalan que, debido al aumento de los puntos de contacto de la CNF con el caucho, hay una mejora en la resistencia a la abrasión de los compuestos de caucho con CNF, la cual no necesariamente aumenta a mayores cargas de reforzante, producto de la aglomeración de los nanorellenos a mayores concentraciones. Por otra parte, los resultados obtenidos coinciden con la tendencia reportada por Kumagai et al. (2019), donde sus nanocompuestos aumentan la pérdida por abrasión con respecto al compuesto sin reforzar. En general, como se mencionó en la sección 5.3.2, la resistencia a la abrasión se ve afectada por la interacción matriz-relleno, por lo tanto, se requiere una interacción efectiva entre la nanofibra y la matriz de NR para obtener mejores resultados de esta propiedad, lo cual se puede lograr mejorando la interfaz CNF-NR, modificando la superficie de la CNF, mediante técnicas como la sililación o mediante adición de surfactantes (Hakimi et al., 2021; Jiang et al., 2020; Somseemee et al., 2021).

- Ensayo de tensión



**Figura 35.** Curvas de tensión-deformación de los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF. (A modo de representación y para efectos comparativos, se grafica la curva más representativa del ensayo realizado por triplicado para cada compuesto).

**Tabla 17.** Propiedades mecánicas del ensayo de tracción para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

Compuesto	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo al 300% (MPa)
NR	13,02 ± 0,44	919,21 ± 10,7	1,79 ± 0,02
CNF05-NR	13,90 ± 1,22	880,20 ± 36,1	2,11 ± 0,11
CNF010-NR	15,52 ± 0,47	779,72 ± 12,2	3,44 ± 0,24
CNF015-NR	17,92 ± 1,46	830,67 ± 4,7	4,56 ± 2,00
CNF030-NR	10,20 ± 1,38	720,28 ± 16,9	2,98 ± 0,33

A partir del ensayo de tracción, en la figura 35 se puede apreciar el comportamiento de los compuestos bajo tensión y en la tabla 17 se presentan las propiedades mecánicas obtenidas.

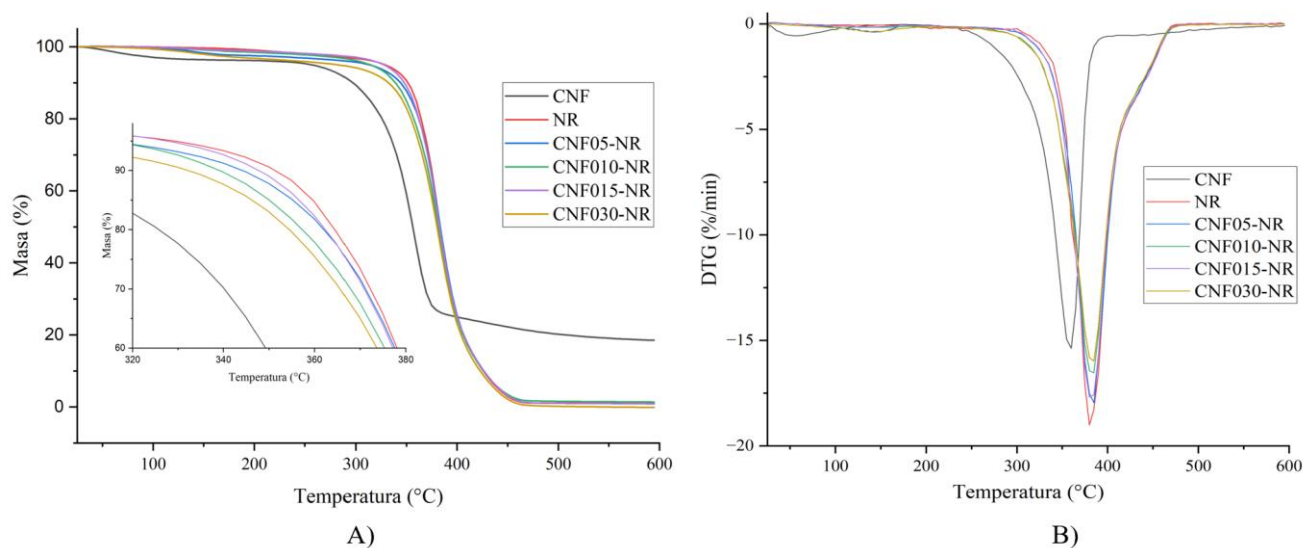
De la tabla 17 se observa que los compuestos reforzados con CNF presentan un mayor valor medio para la resistencia a la tracción que el compuesto sin reforzar, presentándose un aumento del 19,2% y 37,6% para los compuestos con 10 y 15 phr de CNF, respectivamente. Se realizó un análisis ANOVA para la resistencia a la tracción, a partir del cual se presentan diferencias estadísticamente significativas entre todos los compuestos, menos en los pares de compuestos CNF05-NR con NR y CNF010-NR con CNF05-NR (Anexo 8.5.8). Para el compuesto con 30 phr de nanofibra se observa una disminución de la resistencia a la tracción del 21,7% con respecto al compuesto de solo NR, esto es debido a que la resistencia a la tracción se ve afectada por la aglomeración de CNF a cargas más altas, provocando la formación de haces y luego, la interacción CNF-CNF es más fuerte que la interacción CNF-matriz NR. Por lo tanto, el aumento en la resistencia a la tracción con el aumento de la carga de CNF puede ser óptimo solo hasta cierta concentración. Este comportamiento coincide con los resultados reportados por Dominic et al. (2020), Kulshrestha et al. (2020) y Venugopal & Gopalakrishnan (2018), quienes también estudiaron el efecto de refuerzo de distintas cargas de CNF en compuestos de NR y sus estudios presentaron un deterioro en la resistencia a la tracción en sus cargas máximas, independiente del tipo de CNF utilizada. Por otra parte, es importante mencionar que en este estudio se obtiene la mayor capacidad de reforzamiento en la resistencia a la tracción con la carga de hasta 15 phr de CNF, que presenta el mejor valor para esta propiedad, sin utilizar un agente de acoplamiento o algún tratamiento para la modificación de la superficie de la CNF, lo cual es un resultado bastante apreciable y prometedor.

Además, la incorporación de CNF en los compuestos de caucho causó la disminución del alargamiento a la rotura en todos los casos en comparación el compuesto sin CNF. Este resultado era de esperarse, ya que, como se menciona en la sección 5.3.2, la incorporación de fibras reduce la movilidad de las cadenas poliméricas de la matriz del NR, aumentando la rigidez del compuesto (Kumar et al., 1995). Según un análisis ANOVA se presentan diferencias estadísticamente significativas entre los compuestos (Anexo 8.5.9).

En cuanto al módulo al 300%, se obtiene un aumento en las medias del 17,9%, 92,1%, 154,7% y 66,5% con respecto a la del compuesto sin reforzar, para los compuestos CNF05-NR, CNF010-NR, CNF015-NR y CNF030-NR, respectivamente. Mediante un análisis ANOVA no se presentaron diferencias estadísticamente significativas en el módulo al 300% entre los compuestos, con excepción a los pares de compuestos: NR con CNF010-NR, NR con CNF015-NR, CNF010-NR con CNF030-NR, CNF05-NR con CNF015-NR, los cuales si presentan diferencias estadísticamente significativas (Anexo 8.5.10). Es claro evidenciar que el módulo al 300% aumenta conforme aumenta la concentración de CNF hasta el compuesto con 15 phr de carga. El aumento del módulo al 300% y de la resistencia a la tracción, observados con el aumento del contenido de CNF, se atribuye a la posible restricción de la movilidad de la cadena del NR en las proximidades de la red tridimensional

reticulada de Zn/CNF y CNF/CNF. Además, un aumento en el contenido de CNF disminuye los microespacios entre la nanofibra y la matriz, por lo tanto, disminuye la extensión de la red Zn/celulosa, lo que también fortalecerá la adhesión interfacial entre el relleno y la matriz, aumentando también el área superficial específica efectiva de la CNF en contacto con la matriz de NR (Thomas et al., 2015). Por otra parte, a mayores concentraciones de CNF (CNF030-NR) el módulo al 300% disminuye posiblemente debido a la aglomeración de la CNF, provocando una interacción deficiente entre la matriz de NR y la CNF (Dominic et al., 2020).

#### 5.4.4 Propiedades térmicas



**Figura 36.** A) Análisis termogravimétrico de los compuestos de NR reforzados con distintas concentraciones de CNF. B) Termogravimetría diferencial de los compuestos de NR reforzados con distintas concentraciones de CNF.

**Tabla 18.** Análisis TGA para los compuestos de NR reforzados con distinta concentración de CNF.

Compuesto	Temperatura al 10% de pérdida en peso (°C)	Temperatura al 50% de pérdida en peso (°C)	Temperatura de degradación máxima (°C)	% Pérdida de masa	% Residuos
CNF	297,2	356,2	359,8	81,48	18,52
NR	351,3	383,4	379,8	98,80	1,20
CNF05-NR	344,2	383,3	384,9	99,10	0,90
CNF010-NR	339,2	381,5	384,9	98,61	1,39
CNF015-NR	347,7	382,8	379,8	99,13	0,87
CNF030-NR	327,2	380,3	384,8	99,98	0,02

De las curvas TGA presentes en la figura 36 se observa que la incorporación de CNF acelera la degradación térmica de los compuestos, siendo el compuesto con mayor concentración de CNF (CNF030-NR) el primero en iniciar su degradación a menores temperaturas. Lo anterior ocurre debido a que la temperatura de degradación de inicio de la CNF es más baja en comparación con la del caucho natural. Además, la reducción sustancial de la estabilidad térmica a mayor carga de fibra también se debe a la aglomeración de las fibras (Dominic et al., 2020). En este caso, nuevamente el NR y los compuestos de caucho con CNF presentan un perfil de degradación similar, ya que solo existe un paso de degradación en los compuestos NR, CNF010-NR y CNF015-NR (como se observa en el diagrama DTG) divididos en las fases de deterioro de la cadena del NR y sus enlaces cruzados en productos más simples, seguida por la volatilización de estos últimos. En particular, los compuestos CNF05-NR y CNF030-NR, presentan una fase de pérdida de masa alrededor de 140°C, que puede atribuirse a la pérdida de humedad absorbida y otros volátiles, en los otros nanocompuestos no se presenta este comportamiento.

De la tabla 18, se observa que el carbón residual de la CNF es 18,52% en peso, un porcentaje mucho mayor que el valor de residuos de NR y los nanocompuestos, cuyos residuos son menores al 2% y corresponden a los aditivos inorgánicos agregados al compuesto (Kulshrestha et al., 2020). Además, se observa que la temperatura con un 10% de pérdida de peso disminuyó para los compuestos, de igual manera disminuyó levemente la temperatura a un 50% de pérdida de peso. La temperatura de degradación máxima aumenta levemente en algunos compuestos. En general, la estabilidad térmica del NR no se vio afectada significativamente por la adición de CNF, es decir, la degradación de la nanofibra no contribuye significativamente a la pérdida de peso de los nanocompuestos, no limitando su procesabilidad. Resultados con tendencias similares han sido reportados por Venugopal & Gopalakrishnan (2018) y Zhang et al. (2014), independiente de la CNF utilizada.

#### 5.4.5 Comparación del uso de CNF con reforzantes convencionales: Negro de humo y sílice.

*Tabla 19. Tabla comparativa de las propiedades mecánicas entre los compuestos reforzados con celulosa nanofibrilada CNF010-NR, CNF015-NR y los compuestos con reforzantes convencionales SI30-NR y NH30-NR.*

Propiedad/Compuesto	CNF010-NR	CNF015-NR	SI30-NR	NH30-NR
<b>Pérdida de volumen por abrasión (mm<sup>3</sup>)</b>	251,3 ± 6,2	255,0 ± 5,0	179,3 ± 7,2	137,7 ± 4,5
<b>Dureza (Shore A)</b>	51,2 ± 0,5	49,4 ± 0,5	46,8 ± 2,4	52,7 ± 0,61
<b>Resistencia a la tracción (MPa)</b>	15,52 ± 0,47	17,92 ± 1,46	12,21 ± 0,40	10,09 ± 2,43
<b>Alargamiento a la rotura (%)</b>	779,72 ± 12,2	830,67 ± 4,7	682,87 ± 12,9	461,24 ± 31,8
<b>Módulo al 300% (MPa)</b>	3,44 ± 0,24	4,56 ± 2,00	3,36 ± 0,04	5,74 ± 0,00

En primer lugar, a partir de la tabla anterior, podemos ver que el compuesto con NH es el que menor pérdida de volumen por abrasión posee, es decir, tiene menor desgaste de material por efecto de la fricción, seguido del compuesto con sílice y finalmente los compuestos con CNF. Esta propiedad puede mejorarse en los nanocompuestos utilizando métodos como la sililación, ya que al mejorar la compatibilidad entre la CNF y la matriz de NR se mejora la resistencia a la abrasión (Ortiz, 2022). En segundo lugar, se realizó un análisis ANOVA para la dureza entre los compuestos (Anexo 8.6.1), se determinó que no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre los pares de compuestos CNF010-NR y NH30-NR y entre los pares CNF010-NR y CNF015-NR, pero si entre los demás compuestos con un 95% de confianza, comprobando que los compuestos reforzados con CNF pueden tener igual capacidad reforzante de la dureza en comparación a un reforzante convencional. Por otra parte, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura es mayor para el compuesto CNF015-NR, en comparación con los demás compuestos. Además, al módulo al 300% se le realizó un análisis ANOVA y se determinó que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores de esta propiedad para los compuestos CNF015-NR y NH30-NR, CNF015-NR y SI30-NR, CNF010-NR y SI30-NR (Anexo 8.6.2). Por lo tanto, a excepción de la pérdida de volumen por abrasión, los compuestos reforzados con CNF presentan propiedades mecánicas ventajosas o similares a los compuestos reforzados con sílice y negro de humo.

A partir de lo anterior, se comprobó que la CNF refuerza el caucho natural, sin necesidad de tener un alto grado de fibrilación y de consumir mayores cantidades de energía para su producción. Con el uso de CNF como reforzante se obtuvieron propiedades mecánicas similares a las obtenidas para los compuestos reforzados con sílice y NH. Se debe considerar que se utilizaron 30 phr para los compuestos de NH y sílice, en contraste con las menores concentraciones de CNF para obtener las propiedades dadas (10 y 15 phr), lo que convierte a la CNF como un prometedor reforzante en los compuestos de caucho natural, siendo capaz de reforzar el NR sin necesidad de un agente de acoplamiento o de la modificación a la superficie de la CNF. Por lo mismo, si se considerara aplicar técnicas para mejorar compatibilidad fibra-caucho podrían obtenerse mejores resultados para la resistencia a la abrasión en los nanocompuestos e incluso mejorar los valores de las propiedades ya obtenidas.

A partir de lo anterior, se recomienda para futuras investigaciones evaluar metodologías para modificar la superficie hidrofílica de la CNF mediante un agente de acoplamiento o emplear el uso de surfactantes para mejorar la compatibilidad e interacción entre el NR y la CNF y, por lo tanto, obtener mejores resultados en las propiedades estudiadas, en particular, disminuir la pérdida de volumen por abrasión, que se asocia a la compatibilidad CNF-NR.



## 6 Conclusiones

Se corrobora la capacidad de la celulosa nanofibrilada para reforzar compuestos de caucho natural, lo que se vio reflejado en el aumento de los valores de las propiedades físico-mecánicas, debido a su correcta incorporación en la matriz de caucho natural mediante el método de coagulación con ácido acético. Lo cual, posiciona a la CNF como un reforzante verde prometedor para la síntesis de compuestos de caucho.

Con respecto al efecto del grado de fibrilación de la CNF en los compuestos de caucho natural, se concluye que el compuesto sin homogeneizar CNF0-NR presenta mejores propiedades, por lo tanto, no es necesario fibrilar a mayor grado las CNF, lo cual es beneficioso desde un punto de vista energético y económico, ya que la obtención de las nanofibras utilizadas implican menor energía y tiempo para su producción. La incorporación de fibras más fibriladas en los compuestos no mejora significativamente los valores de las propiedades en los nanocompuestos obtenidos, en comparación al compuesto sin refinar, debido a la mayor interacción CNF-CNF, producto de la mayor cantidad de grupos hidroxilos expuestos que causan mayor polaridad, sumado a la mala compatibilidad del NR con la CNF y a una posible aglomeración de las nanofibras durante el secado.

Con relación al efecto de la concentración de celulosa nanofibrilada en compuestos de caucho natural, se puede concluir que a mayores concentraciones de CNF aumenta el efecto reforzante, pero solo hasta cierta carga de CNF (15 phr); mientras que a la mayor concentración estudiada (30 phr) se disminuyen las propiedades de los compuestos, producto de la aglomeración de las fibras en la matriz de caucho. En particular, CNF010-NR y CNF015-NR son los compuestos que obtuvieron mejores valores para  $S'_{max}$ , dureza, resistencia a la tracción y módulo al 300%. De los resultados obtenidos, surge el interés de la búsqueda de un valor de concentración óptimo de CNF entre 10 y 15 phr, lo cual se convierte en un desafío para futuras investigaciones. En general, la estabilidad térmica del NR no se vio significativamente afectada por la adición de CNF en ninguno de los casos estudiados en esta tesis, es decir, la adición de CNF como reforzante no limita el procesamiento de los nanocompuestos.

En cuanto a la comparación con reforzantes convencionales de uso comercial, se obtuvieron propiedades mecánicas similares y mayores en los nanocompuestos a concentraciones menores de CNF (10 y 15 phr), en comparación con los 30 phr para los compuestos con sílice y negro de humo, a excepción de la pérdida de volumen por abrasión, que podría mejorarse modificando la superficie de la CNF. Esto convierte a la CNF en un prometedor e innovador reforzante sustentable para los compuestos de caucho.

## 7 Referencias

- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., Lapidot, S., & Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 39, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- Abraham, E., Pothan, L. A., & Thomas, S. (2012). *Preparation and characterization of green nanocomposites based on cellulose nanofibre and natural rubber latex*.
- Agrebi, F., Ghorbel, N., Bresson, S., Abbas, O., & Kallel, A. (2019). Study of nanocomposites based on cellulose nanoparticles and natural rubber latex by ATR/FTIR spectroscopy: The impact of reinforcement. *Polymer Composites*, 40(5), 2076–2087. <https://doi.org/10.1002/pc.24989>
- Akiba', M., & Hashim', A. S. (1997). Vulcanization and crosslinking in elastomers. En *Pergamon Prog. Polym. Sci* (Vol. 22).
- Albornoz-Palma, G., Betancourt, F., Mendonça, R. T., Chinga-Carrasco, G., & Pereira, M. (2020). Relationship between rheological and morphological characteristics of cellulose nanofibrils in dilute dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 230. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115588>
- AppleRubber. (2013, febrero 28). *What is a Rubber Compound?* <https://www.applerubber.com/hot-topics-for-engineers/what-is-a-rubber-compound/>
- Arayaprane, W. (2012). *Rubber Abrasion Resistance*. [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
- Baan, R. A. (2007). Carcinogenic hazards from inhaled carbon black, titanium dioxide, and talc not containing asbestos or asbestiform fibers: Recent evaluations by an IARC Monographs Working Group. *Inhalation Toxicology*, 19(SUPPL. 1), 213–228. <https://doi.org/10.1080/08958370701497903>
- Balasoorya, W., Schritteser, B., Pinter, G., Schwarz, T., & Conzatti, L. (2019). The effect of the surface area of carbon black grades on HNBR in harsh environments. *Polymers*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/polym11010061>
- Balea, A., Fuente, E., Tarrés, Q., Pèlach, M. À., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M., Blanco, A., & Negro, C. (2021). Influence of pretreatment and mechanical nanofibrillation energy on properties of nanofibers from Aspen cellulose. *Cellulose*, 28(14), 9187–9206. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04109-w>
- Bansod, N. D., Kapgate, B. P., Maji, P. K., Bandyopadhyay, A., & Das, C. (2019). Functionalization of EPDM rubber toward better silica dispersion and reinforcement. *Rubber Chemistry and Technology*, 92(2), 219–236. <https://doi.org/10.5254/rct.18.81564>
- Bardet, R., Reverdy, C., Belgacem, N., Leirset, I., Syverud, K., Bardet, M., & Bras, J. (2015). Substitution of nanoclay in high gas barrier films of cellulose nanofibrils with cellulose

- nanocrystals and thermal treatment. *Cellulose*, 22(2), 1227–1241. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0547-9>
- Beliczky, L. D., & Fajen, J. (1998). *Industria del caucho*.
- Blaettler, K. (2018). *The Manufacturing Process of Rubber | Sciencing*. <https://sciencing.com/manufacturing-process-rubber-5206099.html>
- Cardona Vásquez, N., Giraldo Vásquez, D. H., & Velásquez Restrepo, S. M. (2019). Caracterización, procesabilidad y viabilidad técnica de fondos de taza de caucho natural. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 29(1), 37–52. <https://doi.org/10.18359/rcin.3529>
- Cartaya, R. (2004). *Evaluación de formulaciones de caucho natural con cargas orgánicas e inorgánicas* [Trabajo Especial de Grado]. Universidad Central de Venezuela.
- Céline Bottier, Laurent Vaysse, Sophie Lecomte, Frédéric Peruch, J. Sainte-Beuve, & Frederich Bonfils. (2018). The natural rubber of Hevea brasiliensis: a bioelastomer with unrivaled properties. *L'Actualité Chimique*, 427–428. [https://www.researchgate.net/publication/332010787\\_The\\_natural\\_rubber\\_of\\_Hevea\\_brasiliensis\\_a\\_bioelastomer\\_with\\_unrivaled\\_properties](https://www.researchgate.net/publication/332010787_The_natural_rubber_of_Hevea_brasiliensis_a_bioelastomer_with_unrivaled_properties)
- Chan, C. H., Joy, J., Pothan, L. A., & Maria, H. J. (2013). *Natural Rubber Materials* (S. Thomas, C. Han Chan, L. Pothan, J. Joy, & H. Maria, Eds.; Vol. 2). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849737654>
- Chen, W. J., Gu, J., & Xu, S. H. (2014). Exploring nanocrystalline cellulose as a green alternative of carbon black in natural rubber/butadiene rubber/styrene-butadiene rubber blends. *Express Polymer Letters*, 8(9), 659–668. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.69>
- Cruz, B. R., Blanco, R. A., & Guerra, B. F. (2019). *Aspectos básicos para el desarrollo de formulaciones elastoméricas*.
- Dimier, F., Vergnes, B., & Vincent, M. (2004). Relationships between mastication conditions and rheological behavior of a natural rubber. *Rheologica Acta*, 43(2), 196–202. <https://doi.org/10.1007/s00397-003-0342-7>
- Djafari, S. R. (2017). Physical and mechanical properties of natural fibers. En M. Fan & F. Fu (Eds.), *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction* (1<sup>a</sup> ed., Vol. 1, p. 66).
- Dominic, M. C. D., Joseph, R., Begum, P. M. S., Joseph, M., Padmanabhan, D., Morris, L. A., Kumar, A. S., & Formela, K. (2020). Cellulose nanofibers isolated from the Cuscuta Reflexa plant as a green reinforcement of natural rubber. *Polymers*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/POLYM12040814>
- Dong, X., Wu, Z., Li, X., Xiao, L., Yang, M., Li, Y., Duan, J., & Sun, Z. (2020). The Size-dependent Cytotoxicity of Amorphous Silica Nanoparticles: A Systematic Review of in

- vitro Studies. En *International Journal of Nanomedicine* (Vol. 15, pp. 9089–9113). Dove Medical Press Ltd. <https://doi.org/10.2147/IJN.S276105>
- Donnet, J.-B., Bansal, R. C., & Wang, M.-J. (1993). *Carbon black : science and technology*. Dekker.
- Errington, E., Guo, M., & Heng, J. Y. Y. (2022). Synthetic amorphous silica: environmental impacts of current industry and the benefit of biomass-derived silica. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/d2gc01433e>
- European Commission. (2007). *Integrated Pollution Prevention and Control (IPCC): Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals-Solids and Others industry*. <http://eippcb.jrc.es>
- Fan, Y., Fowler, G. D., & Zhao, M. (2019). The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review. *Journal of Cleaner Production*, 247. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119115>
- Farida, E., Bukit, N., Ginting, E. M., & Bukit, B. F. (2019). The effect of carbon black composition in natural rubber compound. *Case Studies in Thermal Engineering*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100566>
- García, L., Bordallo, E., Dopico, D., & Cordero, D. (2013). *Obtención de celulosa microcristalina a partir del bagazo de la caña de azúcar*. <https://www.researchgate.net/publication/318131589>
- Gent, A. (s. f.). *Rubber Processing*. Recuperado 12 de noviembre de 2022, a partir de <https://www.britannica.com/science/rubber-chemical-compound/Processing>
- González, M. C. (2003, septiembre 15). *Componentes involucrados en la formulación de caucho*. <https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>
- Guo, C., Liu, Y., & Li, Y. (2021). Adverse effects of amorphous silica nanoparticles: Focus on human cardiovascular health. *Journal of Hazardous Materials*, 406. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124626>
- Gutiérrez, B. (2017). *Estudio de la influencia de diferentes óxidos de grafito reducido térmicamente en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompuestos en base de caucho natural* [Trabajo de Título , Universidad de Chile]. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/144747>
- Habibi, Y. (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. En *Chemical Society Reviews* (Vol. 43, Issue 5, pp. 1519–1542). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3cs60204d>
- Hakimi, N. M. F., Hua, L. S., Chen, L. W., Mohamad, S. F., Osman Al Edrus, S. S., Park, B. D., & Azmi, A. (2021). Surface modified nanocellulose and its reinforcement in natural

- rubber matrix nanocomposites: A review. En *Polymers* (Vol. 13, Issue 19). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym13193241>
- Henríquez-Gallegos, S., Albornoz-Palma, G., Andrade, A., Soto, C., & Pereira, M. (2021). Impact of the enzyme charge on the production and morphological features of cellulose nanofibrils. *Polymers*, 13(19). <https://doi.org/10.3390/polym13193238>
- Hewitt, N. (2007). Silica as a reinforcing filler. En *Compounding Precipitated Silica in Elastomers* (pp. 1–23). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-081551528-9.50003-5>
- International Energy Agency. (2007). *Tracking Industrial Energy Efficiency and CO2 Emissions*. <https://www.iea.org/reports/tracking-industrial-energy-efficiency-and-co2-emissions>
- Ismail, H., & Ramli, R. (2008). Organoclay filled natural rubber nanocomposites: The effects of filler loading and mixing method. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27(16–17), 1909–1924. <https://doi.org/10.1177/0731684407082541>
- Jiang, W., & Gu, J. (2020). Nanocrystalline cellulose isolated from different renewable sources to fabricate natural rubber composites with outstanding mechanical properties. *Cellulose*, 27(10), 5801–5813. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03209-3>
- Jiang, W., Shen, P., Yi, J., Li, L., Wu, C., & Gu, J. (2020). Surface modification of nanocrystalline cellulose and its application in natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(39). <https://doi.org/10.1002/app.49163>
- Jung, J., & Sodano, H. A. (2020). Aramid Nanofiber Reinforced Rubber Compounds for the Application of Tire Tread with High Abrasion Resistance and Fuel Saving Efficiency. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(11), 4874–4884. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00797>
- Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., & Thomas, S. (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. En *Polymer* (Vol. 132, pp. 368–393). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>
- Kazemi, H., Mighri, F., & Rodrigue, D. (2022). A Review of Rubber Biocomposites Reinforced with Lignocellulosic Fillers. *Journal of Composites Science*, 6(7). <https://doi.org/10.3390/jcs6070183>
- Khalil, A. H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., & Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649–665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Knoema. (s. f.). *The natural rubber production in the World*. <https://knoema.com/data/agriculture-indicators-production+natural-rubber>

- Kudori, S. N. I., & Ismail, H. (2020). The effects of filler contents and particle sizes on properties of green kenaf-filled natural rubber latex foam. *Cellular Polymers*, 39(2), 57–68. <https://doi.org/10.1177/0262489319890201>
- Kulshrestha, U., Gupta, T., Kumawat, P., Jaiswal, H., Ghosh, S. B., & Sharma, N. N. (2020). Cellulose nanofibre enabled natural rubber composites: Microstructure, curing behaviour and dynamic mechanical properties. *Polymer Testing*, 90. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106676>
- Kumagai, A., Tajima, N., Iwamoto, S., Morimoto, T., Nagatani, A., Okazaki, T., & Endo, T. (2019). Properties of natural rubber reinforced with cellulose nanofibers based on fiber diameter distribution as estimated by differential centrifugal sedimentation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 989–995. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.090>
- Kumar, R. P., Geethakumari, M. 1, & Thomas', S. (1995). *Short Sisal Fiber Reinforced Styrene-Butadiene Rubber Composites*.
- Lekka, P., Mtibe, A., Motaung, T. E., Andrew, J. E., Sitholè, B. B., & Gibril, M. (2016). Effect of mechanical treatment on properties of cellulose nanofibrils produced from bleached hardwood and softwood pulps. *Maderas: Ciencia y Tecnologia*, 18(3), 457–466. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2016005000041>
- Liang, Q., Sun, M., Ma, Y., Wang, F., Sun, Z., & Duan, J. (2023). Adverse effects and underlying mechanism of amorphous silica nanoparticles in liver. *Chemosphere*, 311. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136955>
- Low, D. Y. S., Supramaniam, J., Soottitantawat, A., Charinpanitkul, T., Tanthapanichakoon, W., Tan, K. W., & Tang, S. Y. (2021). Recent developments in nanocellulose-reinforced rubber matrix composites: A review. *Polymers*, 13(4), 1–35. <https://doi.org/10.3390/polym13040550>
- Maghami, S., Dierkes, W. K., & Noordermeer, J. W. M. (2016). Functionalized SBRs in silica-reinforced tire tread compounds: Evidence for interactions between silica filler and zinc oxide. *Rubber Chemistry and Technology*, 89(4), 559–572. <https://doi.org/10.5254/rct.16.84810>
- Mansilla, M. A. (2012). *Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y las térmicas de mezclas caucho natural y caucho estireno butadieno* [Tesis Doctoral]. Universidad de Buenos Aires.
- Mekonnen, T. H., Ah-Leung, T., Hojabr, S., & Berry, R. (2019). Investigation of the coagulation of natural rubber latex and cellulose nanocrystals aqueous dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123949>

- Napierska, D., Thomassen, L. C. J., Lison, D., Martens, J. A., & Hoet, P. H. (2010). The nanosilica hazard: Another variable entity. *Particle and Fibre Toxicology*, 7. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-7-39>
- Navas, F. (2012). *Estudio de ciclos de vulcanización para tres tipos de formulaciones de caucho* [Proyecto de grado]. Universidad de los Andes.
- Neira, E. (2017). *Preservación y caracterización fisicoquímica del látex natural del caucho (Hevea Brasiliensis) en el distrito de Chazuta Región San Martín*. Universidad Nacional de San Martín.
- NETZSCH. (s. f.). *Adición de negro de humo - NETZSCH Analyzing & Testing*. Recuperado 23 de noviembre de 2022, a partir de <https://analyzing-testing.netzsch.com/es/training-know-how/glosario/adicion-de-negro-de-humo>
- Organización de las Naciones Unidas. (2015). *Objetivos y metas de desarrollo sostenible*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- Ortiz, A. (2022). *Reemplazo de negro de humo por celulosa nanofibrilada en la fabricación de caucho*. [Pregrado]. Universidad de Concepción.
- Palma, G. (2016). *Reciclaje mecano-químico de desechos de látex de caucho natural vulcanizado* [Trabajo de grado]. Escuela Politécnica Nacional.
- Peláez, G., Velásquez, S., & Giraldo, D. (2014). *Additives for processing natural rubber and their application in small rubber plantations*.
- Penagos, D. (2017). *Propuesta de mejora para el proceso de fabricación de empaques de caucho natural en industrias Jolferb* [Trabajo de grado]. Fundación Universidad de América.
- Posada, J. C., Jaramillo, L. Y., García, L. A., Villegas, P. A., & Vargas, C. A. (2014). Estudio comparativo de negro de humo y alúmina como cargas reforzantes en mezclas de caucho natural. *UIS Ingenierías*.
- Possehl. (2021). *Dióxido de Silicio, panorama 2021 para la industria de alimentos y bebidas*. <https://www.possehl.mx/dioxido-de-silicio-panorama2021-alimentos-bebidas/>
- Qian, M., Huang, W., Wang, J., Wang, X., Liu, W., & Zhu, Y. (2019). Surface treatment effects on the mechanical properties of silica carbon black reinforced natural rubber/butadiene rubber composites. *Polymers*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/polym11111763>
- Qu, L., Wang, L., Xie, X., Yu, G., & Bu, S. (2014). Contribution of silica-rubber interactions on the viscoelastic behaviors of modified solution polymerized styrene butadiene rubbers (M-S-SBRs) filled with silica. *RSC Advances*, 4(109), 64354–64363. <https://doi.org/10.1039/c4ra09492a>

- Qu, L., Yu, G., Wang, L., Li, C., Zhao, Q., & Li, J. (2012). Effect of filler-elastomer interactions on the mechanical and nonlinear viscoelastic behaviors of chemically modified silica-reinforced solution-polymerized styrene butadiene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(1), 116–126. <https://doi.org/10.1002/app.36677>
- Ribeiro, R. S. A., Pohlmann, B. C., Calado, V., Bojorge, N., & Pereira, N. (2019). Production of nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. *Engineering in Life Sciences*, 19(4), 279–291. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800158>
- Rippel, M. M., & Galembeck, F. (2009). Nanostructures and Adhesion in Natural Rubber: New Era for a Classic. En *J. Braz. Chem. Soc* (Vol. 20, Issue 6).
- Roy, K., Debnath, S. C., & Potiyaraj, P. (2020). A critical review on the utilization of various reinforcement modifiers in filled rubber composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 52(2), 167–193. <https://doi.org/10.1177/0095244319835869>
- Sae-Oui, P., Rakdee, C., & Thanmathorn, P. (2002). Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(11), 2485–2493. <https://doi.org/10.1002/app.10249>
- Sahakaro, K. (2017). Mechanism of reinforcement using nanofillers in rubber nanocomposites. *Progress in Rubber Nanocomposites*, 81–113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00003-6>
- Samonek, F., Ramírez-Sánchez, M. Y., Paiva, R. A., Samonek, F., Ramírez-Sánchez, M. Y., & Paiva, R. A. (2021). Cernambi Virgem Ecológico (CVE), un nuevo caucho de extracción natural con calidad y directo de la selva amazónica a la industria del calzado. *Información Tecnológica*, 32(6), 101–110. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642021000600101>
- Sasai, F., Rogers, K. L., Orlicky, D. J., Stem, A., Schaeffer, J., Garcia, G., Fox, J., Ray, M. S., Butler-Dawson, J., Gonzalez-Quiroz, M., Leiva, R., Taduri, G., Anutrakulchai, S., Venugopal, V., Madero, M., Glaser, J., Wijkstrom, J., Wernerson, A., Brown, J. M., ... Roncal-Jimenez, C. A. (2022). Inhaled silica nanoparticles cause chronic kidney disease in rats. *American Journal of Physiology - Renal Physiology*, 323(1), F48–F58. <https://doi.org/10.1152/AJPRENAL.00021.2022>
- Shen, R., Xue, S., Xu, Y., Liu, Q., Feng, Z., Ren, H., Zhai, H., & Kong, F. (2020). Research progress and development demand of nanocellulose reinforced polymer composites. *Polymers*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/POLYM12092113>
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. En *Cellulose* (Vol. 17, Issue 3, pp. 459–494). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
- Sobhy, M. S., & Tammam, M. T. (2010). The influence of fiber length and concentration on the physical properties of wheat husk fibers rubber composites. *International Journal of Polymer Science*, 2010. <https://doi.org/10.1155/2010/528173>



- Somseemee, O., Sae-Oui, P., & Siriwong, C. (2021). Reinforcement of surface-modified cellulose nanofibrils extracted from Napier grass stem in natural rubber composites. *Industrial Crops and Products*, 171. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113881>
- Sui, G., Zhong, W. H., Yang, X. P., Yu, Y. H., & Zhao, S. H. (2008). Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(11), 1543–1549. <https://doi.org/10.1002/pat.1163>
- Szymańska-Chargot, M., Cieśla, J., Chylińska, M., Gdula, K., Pieczywek, P. M., Kozioł, A., Cieślak, K. J., & Zdunek, A. (2018). Effect of ultrasonication on physicochemical properties of apple based nanocellulose-calcium carbonate composites. *Cellulose*, 25(8), 4603–4621. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1900-6>
- Tayeb, A. H., Amini, E., Ghasemi, S., & Tajvidi, M. (2018). Cellulose nanomaterials-binding properties and applications: A review. *Molecules*, 23(10). <https://doi.org/10.3390/molecules23102684>
- Textos científicos. (2005). *Producción de Caucho*. <https://www.textoscientificos.com/caucho/produccion>
- Thomas, M., Abraham, E., Jyotishkumar, P., Maria, H. J., Pothan, L. A., & Thomas, S. (2015). Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 768–777. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.053>
- Urrego, W. (2017). *Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural Colombiano*.
- van Hoek, J. W., Heideman, G., Noordermeer, J. W. M., Dierkes, W. K., & Blume, A. (2019). Implications of the use of silica as active filler in passenger car tire compounds on their recycling options. *Materials*, 12(5). <https://doi.org/10.3390/ma12050725>
- Vareda, J. P., García-González, C. A., Valente, A. J. M., Simón-Vázquez, R., Stipetic, M., & Durães, L. (2021). Insights on toxicity, safe handling and disposal of silica aerogels and amorphous nanoparticles. En *Environmental Science: Nano* (Vol. 8, Issue 5). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1en00026h>
- Venugopal, B., & Gopalakrishnan, J. (2018). Reinforcement of natural rubber using cellulose nanofibres isolated from Coconut spathe. En *Materials Today: Proceedings* (Vol. 5). [www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings](http://www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings)
- Wang, M., Gray, C. A., Reznick, S. A., Mahmud, K., & Kutsovsky, Y. (2003). Carbon Black. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1.
- Wang, Q. Q., Zhu, J. Y., Gleisner, R., Kuster, T. A., Baxa, U., & McNeil, S. E. (2012). Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by

mechanical fibrillation. *Cellulose*, 19(5), 1631–1643. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9745-x>

Wisconsin Department of Health Services. (2022). *Carbon Black*. <https://www.dhs.wisconsin.gov/chemical/carblack.htm>

Zhang, C., Zhai, T., Sabo, R., Clemons, C., Dan, Y., & Turng, L. S. (2014). Reinforcing natural rubber with cellulose nanofibrils extracted from bleached eucalyptus kraft pulp. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 8(3), 317–324. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2014.1441>

Zhang, P., Zhao, F., Yuan, Y., Shi, X., & Zhao, S. (2010). Network evolution based on general-purpose diene rubbers/sulfur/TBBS system during vulcanization (I). *Polymer*, 51(1), 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.10.057>

Zhou, Y., Fan, M., Chen, L., & Zhuang, J. (2015). Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 76, 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.028>

## 8 Anexos

### 8.1 Formulación y metodología de los compuestos SI30-NR y NH30-NR.

#### 8.1.1 Formulación para los compuestos SI30-NR Y NH30-NR.

*Tabla 20. Formulación de los compuestos SI30-NR y NH30-NR. Las concentraciones están expresadas en partes por cien de caucho (phr).*

Aditivos/Compuesto	SI30-NR	NH30-NR
NR	100,0	100,0
Sílice	30	-
Negro de humo	-	30
IPPD	2,0	2,0
Ácido Esteárico	2,5	2,5
Óxido de Zinc	3,5	3,5
CBS	0,8	0,8
Azufre	2,5	2,5

Los números presentes en la sigla de los compuestos SI30-NR y NH30-NR, hacen referencia a los 30 phr de cada reforzante añadidos en cada compuesto.

#### 8.1.2 Metodología para la obtención del compuesto SI30-NR.

Para este compuesto se realizó la homogeneización de los coágulos de NR en el mezclador de rodillos, pasando el coágulo por el mezclador alrededor de 5 veces a 22 rpm, respetando el sentido de laminación y disminuyendo la apertura hasta formar una lámina con un espesor homogéneo. Luego, se masticó el coágulo durante 4 minutos también a 22 rpm. Posteriormente, se realizó el proceso de mezclado agregando en primer lugar, los agentes auxiliares: IPPD y ácido esteárico, los cuales fueron añadidos durante 8 minutos a 12 rpm. Enseguida, se homogenizaron los aditivos auxiliares durante 5 minutos a 20 rpm. Después, se añadió la sílice durante 20 minutos a 10 rpm y se mezcló para una buena homogenización durante 5 min a 10 rpm. Posteriormente la mezcla se dejó en reposo por 45 minutos.

Luego, se agregaron los aditivos acelerantes: CBS, azufre y óxido de zinc, estos se adicionaron a 20 rpm durante 9 min, enseguida se realizó la homogenización de estos aditivos durante 8 min a 20 rpm. Finalmente, el compuesto se dejó en reposo en un recipiente cerrado durante toda la noche.

Luego, se siguió con la vulcanización y caracterización del compuesto como se menciona en la sección 4.5 y 4.6.

### 8.1.3 Metodología para la obtención del compuesto NH30-NR.

Para este compuesto se realizó la homogeneización de los coágulos de NR en el mezclador de rodillos, pasando el coágulo por el mezclador alrededor de 5 veces a 22 rpm, respetando el sentido de laminación y disminuyendo la apertura hasta formar una lámina con un espesor homogéneo. Luego, se masticó el coágulo durante 4 minutos también a 22 rpm. Posteriormente, se realizó el proceso de mezclado agregando en primer lugar, los agentes auxiliares: IPPD y ácido esteárico, los cuales fueron añadidos durante 8 minutos a 12 rpm. Enseguida, se homogenizaron los aditivos auxiliares durante 5 minutos a 20 rpm. Después, se añadió el negro de humo 330 a 20 minutos a 10 rpm y se mezcló para una buena homogeneización durante 5 min a 10 rpm. Posteriormente la mezcla se dejó en reposo por 45 minutos.

Luego, debido a la difícil procesabilidad de la mezcla en el mezclador de rodillos se decidió seguir con el mezclado en un mezclador cerrado tipo Banbury a 60 rpm y una duración total de aproximadamente 10 minutos, en el cual se agregaron los aditivos acelerantes: CBS, azufre y óxido de zinc, y se homogenizó la mezcla. Finalmente, el compuesto se dejó en reposo en un recipiente cerrado durante toda la noche.

Luego, se siguió con la vulcanización y caracterización del compuesto como se menciona en la sección 4.5 y 4.6.

### 8.2 Rendimiento del método de coagulación con ácido acético para compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación.

Se determina el rendimiento y la pérdida de sólidos del método de coagulación con ácido acético mediante la siguiente relación:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Masa del coágulo seco (g)}}{\text{Masa teórica de CNF + NR (g)}} \cdot 100$$

$$\text{Pérdida(\%)} = 100 - \text{Rendimiento(\%)}$$

**Tabla 21.** Rendimiento del método de coagulación con ácido acético para compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación.

Compuesto	Masa teórica de CNF+NR (g)	Masa del coágulo seco (g)	Rendimiento (%)	Pérdida (%)
CNF0-NR	60,49	58,2	96,21	3,79
CNF4-NR	60,49	59,2	97,87	2,13
CNF12-NR	60,49	59,4	98,20	1,8

La eficiencia del método de coagulación por ácido acético fue mayor al 95% para cada uno de los compuestos obtenidos. Por lo tanto, a pesar de la mínima pérdida de sólidos en el proceso de coagulación, el método de coagulación mediante ácido acético fue óptimo para compuestos de NR con cargas de 5 phr de CNF, independiente del grado de refinación, a partir de lo cual, se considera óptimo este método para la obtención de todos los compuestos a realizar en esta investigación.

### 8.3 Análisis ANOVA para las distintas propiedades de los compuestos de caucho con CNF a distinto grado de refinación.

Los análisis se realizaron mediante el software Statgraphics.

#### 8.3.1 S'max

*Tabla 22. Tabla ANOVA de S'max para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.*

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	5,43456	3	1,81152	<b>110,17</b>	<b>0,0000</b>
<b>Intra grupos</b>	0,131542	8	0,0164427		
<b>Total (Corr.)</b>	5,5661	11			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre el torque máximo entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

*Tabla 23. Diferencias estadísticamente significativas para S'max entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.*

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>	<b>*</b>	<b>0,476667</b>	0,269934
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>	<b>*</b>	<b>0,4975</b>	0,256082
<b>CNF0-NR - NR</b>	<b>*</b>	<b>1,88</b>	0,269934
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>		0,0208333	0,225843
<b>CNF12-NR - NR</b>	<b>*</b>	<b>1,40333</b>	0,241436
<b>CNF4-NR - NR</b>	<b>*</b>	<b>1,3825</b>	0,225843

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 5 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.2 S'min

**Tabla 24.** Tabla ANOVA de S'min para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	0,00015	3	0,00005	<b>5,33</b>	<b>0,0260</b>
<b>Intra grupos</b>	0,000075	8	0,000009375		
<b>Total (Corr.)</b>	0,000225	11			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre el torque mínimo entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 25.** Diferencias estadísticamente significativas para S'min entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>		0	0,00644549
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>	*	<b>-0,0075</b>	0,00611473
<b>CNF0-NR - NR</b>		0	0,00644549
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>	*	<b>-0,0075</b>	0,00539269
<b>CNF12-NR - NR</b>		0	0,00576502
<b>CNF4-NR - NR</b>	*	<b>0,0075</b>	0,00539269

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.3 Tc90

**Tabla 26.** Tabla ANOVA de tc90 para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	5,55471	3	1,85157	<b>10,11</b>	<b>0,0043</b>
<b>Intra grupos</b>	1,46572	8	0,183215		
<b>Total (Corr.)</b>	7,02043	11			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de tc90 entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 27.** Diferencias estadísticamente significativas para  $S_{min}$  entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>		0,545	0,901053
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>		0,385	0,854814
<b>CNF0-NR – NR</b>	*	<b>1,87167</b>	0,901053
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>		-0,16	0,753875
<b>CNF12-NR – NR</b>	*	<b>1,32667</b>	0,805927
<b>CNF4-NR – NR</b>	*	<b>1,48667</b>	0,753875

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.4 Ts2

**Tabla 28.** Tabla ANOVA de  $ts_2$  para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	0,287767	3	0,0959222	<b>5,34</b>	<b>0,0260</b>
<b>Intra grupos</b>	0,143833	8	0,0179792		
<b>Total (Corr.)</b>	0,4316	11			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de  $ts_2$  entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 29.** Diferencias estadísticamente significativas para  $ts_2$  entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>	*	<b>0,316667</b>	0,282264
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>		-0,075	0,267779
<b>CNF0-NR - NR</b>		0,143333	0,282264
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>	*	<b>-0,391667</b>	0,236159
<b>CNF12-NR - NR</b>		-0,173333	0,252464
<b>CNF4-NR - NR</b>		0,218333	0,236159

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 2 pares

indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.5 Dureza

*Tabla 30. Tabla ANOVA de dureza para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.*

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	232,018	3	77,3395	<b>316,97</b>	<b>0,0000</b>
<b>Intra grupos</b>	5,124	21	0,244		
<b>Total (Corr.)</b>	237,142	24			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de la dureza entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

*Tabla 31. Diferencias estadísticamente significativas para la dureza entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.*

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>	*	<b>2,36</b>	0,649693
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>	*	<b>1,9</b>	0,562651
<b>CNF0-NR – NR</b>	*	<b>8,88</b>	0,649693
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>		-0,46	0,562651
<b>CNF12-NR – NR</b>	*	<b>6,52</b>	0,649693
<b>CNF4-NR – NR</b>	*	<b>6,98</b>	0,562651

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 5 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.6 Densidad

*Tabla 32. Tabla ANOVA de densidad para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.*

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	0,000715079	3	0,00023836	<b>1921,51</b>	<b>0,0000</b>
<b>Intra grupos</b>	0,00000260501	21	1,24048E-7		
<b>Total (Corr.)</b>	0,000717684	24			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de densidad entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de



nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 33.** Diferencias estadísticamente significativas para la densidad entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>		-0,00040774	0,000463243
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>	*	0,00136486	0,00040118
<b>CNF0-NR – NR</b>	*	0,0138315	0,000463243
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>	*	0,0017726	0,00040118
<b>CNF12-NR – NR</b>	*	0,0142393	0,000463243
<b>CNF4-NR – NR</b>	*	0,0124667	0,00040118

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 5 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.7 Pérdida de volumen por abrasión

**Tabla 34.** Tabla ANOVA para la pérdida de volumen por abrasión para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	3195,59	3	1065,2	14,85	0,0000
<b>Intra grupos</b>	1506,69	21	71,7472		
<b>Total (Corr.)</b>	4702,28	24			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de densidad entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 35.** Diferencias estadísticamente significativas para la pérdida de volumen por abrasión entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>		-8,802	11,1408
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>		2,874	9,64821
<b>CNF0-NR – NR</b>	*	25,396	11,1408
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>	*	11,676	9,64821
<b>CNF12-NR – NR</b>	*	34,198	11,1408
<b>CNF4-NR – NR</b>	*	22,522	9,64821

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 4 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.8 Resistencia a la tracción

**Tabla 36.** Tabla ANOVA para la resistencia a la tracción para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	40,3104	3	13,4368	12,12	0,0016
<b>Intra grupos</b>	9,97432	9	1,10826		
<b>Total (Corr.)</b>	50,2847	12			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de resistencia a la tracción entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 37.** Diferencias estadísticamente significativas para la resistencia a la tracción entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>		-0,592776	1,94446
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>		-0,566309	1,81887
<b>CNF0-NR – NR</b>	*	3,73855	1,94446
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>		0,0264671	1,81887
<b>CNF12-NR – NR</b>	*	4,33132	1,94446
<b>CNF4-NR – NR</b>	*	4,30486	1,81887

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 3 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.9 Alargamiento a la rotura

**Tabla 38.** Tabla ANOVA para el alargamiento a la rotura para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	20813,8	3	6937,94	<b>19,43</b>	<b>0,0003</b>
<b>Intra grupos</b>	3213,96	9	357,106		
<b>Total (Corr.)</b>	24027,8	12			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de alargamiento a la rotura entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 39.** Diferencias estadísticamente significativas para el alargamiento a la rotura entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>	*	<b>-58,398</b>	34,9041
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>		3,98915	32,6498
<b>CNF0-NR – NR</b>	*	<b>-91,1374</b>	34,9041
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>	*	<b>62,3872</b>	32,6498
<b>CNF12-NR – NR</b>		-32,7394	34,9041
<b>CNF4-NR – NR</b>	*	<b>-95,1265</b>	32,6498

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 4 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.3.10 Módulo al 300%

**Tabla 40.** Tabla ANOVA para el módulo al 300% para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	5,55839	3	1,8528	<b>60,20</b>	<b>0,0000</b>
<b>Intra grupos</b>	0,277017	9	0,0307796		
<b>Total (Corr.)</b>	5,83541	12			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre los valores de módulo al 300% entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 41.** Diferencias estadísticamente significativas para el módulo al 300% entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF a distinto grado de refinación.

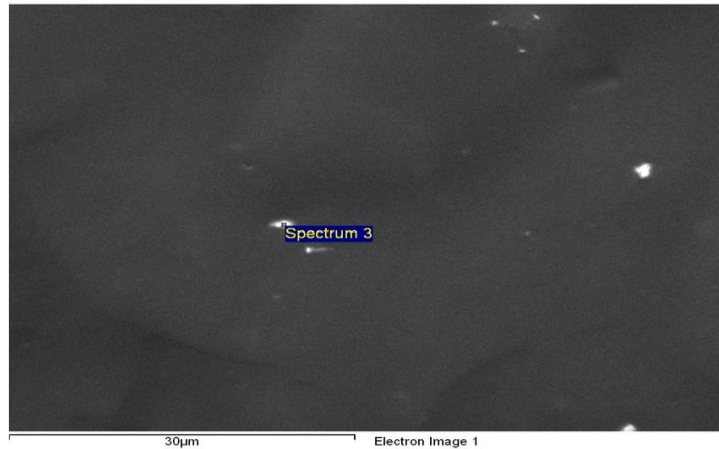
<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF0-NR - CNF12-NR</b>	*	<b>0,604305</b>	0,324048
<b>CNF0-NR - CNF4-NR</b>		0,0784215	0,30312
<b>CNF0-NR – NR</b>	*	<b>1,66841</b>	0,324048
<b>CNF12-NR - CNF4-NR</b>	*	<b>-0,525883</b>	0,30312
<b>CNF12-NR – NR</b>	*	<b>1,06411</b>	0,324048
<b>CNF4-NR – NR</b>	*	<b>1,58999</b>	0,30312

\* indica una diferencia significativa.

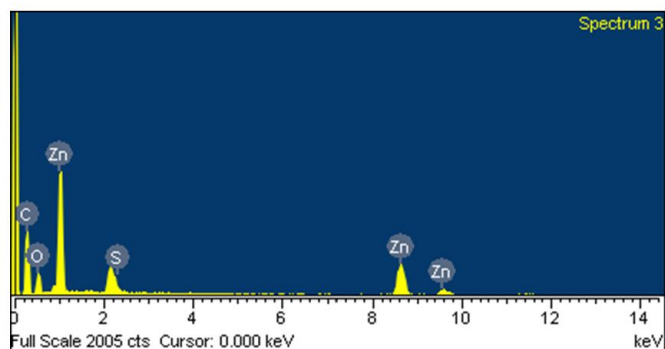
Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 5 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

#### 8.4 Análisis elemental EDS para un compuesto de solo NR.

El proyecto PAI i7818010002: “Desarrollo de compuestos de caucho con microestructuras de celulosa y nanoarcillas para productos de la industria minera”, desarrollado en la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), estudió los elementos blancos presentes en la superficie de fractura de la matriz de compuestos de solo caucho natural, sus resultados se presentan a continuación:



**Figura 37.** Micrografía del compuesto de NR, con el espectro 3 a analizar elementalmente.



**Figura 38.** Peaks del análisis elemental del espectro 3 de un compuesto de NR.

**Tabla 42.** Resultados del análisis elemental del espectro 3 del compuesto de NR.

Espectro 3		
Elemento	% peso	% atómico
C	68,09	78,86
Zn	9,93	2,11
O	21,8	18,96
S	0,17	0,08
Total	100	100

A partir de un análisis elemental EDS para el compuesto de solo NR, se observa que los elementos blancos presentes en su superficie de fractura corresponden a compuestos con un porcentaje de Zinc y Oxígeno considerable, por lo tanto, podrían tratarse del aditivo vulcanizante Oxido de Zinc.

## 8.5 Análisis ANOVA para las distintas propiedades de los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

Los análisis se realizaron mediante el software Statgraphics.

### 8.5.1 Ts2

**Tabla 43.** Tabla ANOVA de ts2 para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,538893	4	0,134723	35,27	0,0000
Intra grupos	0,0382	10	0,00382		
Total (Corr.)	0,577093	14			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre ts2 entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para

determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 44.** Diferencias estadísticamente significativas para  $t_{s2}$  entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>		-0,0466667	0,112442
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>	*	0,25	0,112442
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>	*	0,153333	0,112442
<b>CNF010-NR - NR</b>	*	-0,303333	0,112442
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>	*	0,296667	0,112442
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>	*	0,2	0,112442
<b>CNF015-NR - NR</b>	*	-0,256667	0,112442
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>		-0,0966667	0,112442
<b>CNF030-NR - NR</b>	*	-0,553333	0,112442
<b>CNF05-NR - NR</b>	*	-0,456667	0,112442

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 8 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.5.2 Tc90

**Tabla 45.** Tabla ANOVA de  $t_{c90}$  para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	4,05323	4	1,01331	21,34	0,0001
<b>Intra grupos</b>	0,474867	10	0,0474867		
<b>Total (Corr.)</b>	4,52809	14			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre  $t_{c90}$  entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 46.** Diferencias estadísticamente significativas para  $t_{c90}$  entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>		-0,05	0,396445
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>	*	<b>0,61</b>	0,396445
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>		0,0966667	0,396445
<b>CNF010-NR - NR</b>	*	<b>1,32333</b>	0,396445
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>	*	<b>0,66</b>	0,396445
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>		0,146667	0,396445
<b>CNF015-NR - NR</b>	*	<b>1,37333</b>	0,396445
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>	*	<b>-0,513333</b>	0,396445
<b>CNF030-NR - NR</b>	*	<b>0,713333</b>	0,396445
<b>CNF05-NR - NR</b>	*	<b>1,22667</b>	0,396445

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 7 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.5.3 S'max

**Tabla 47.** Tabla ANOVA de S'max para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	10,0251	4	2,50627	<b>94,60</b>	<b>0,0000</b>
<b>Intra grupos</b>	0,264933	10	0,0264933		
<b>Total (Corr.)</b>	10,29	14			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre S'max entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 48.** Diferencias estadísticamente significativas para  $S'_{max}$  entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>	*	0,546667	0,296119
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>	*	0,6	0,296119
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>	*	0,983333	0,296119
<b>CNF010-NR - NR</b>	*	2,42	0,296119
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>		0,0533333	0,296119
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>	*	0,436667	0,296119
<b>CNF015-NR - NR</b>	*	1,87333	0,296119
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>	*	0,383333	0,296119
<b>CNF030-NR - NR</b>	*	1,82	0,296119
<b>CNF05-NR - NR</b>	*	1,43667	0,296119

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 9 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

#### 8.5.4 $S'_{min}$

**Tabla 49.** Tabla ANOVA de  $S'_{min}$  para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	0,000226667	4	0,0000566667	8,50	0,0029
<b>Intra grupos</b>	0,0000666667	10	0,00000666667		
<b>Total (Corr.)</b>	0,000293333	14			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre  $S'_{min}$  entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:



**Tabla 50.** Diferencias estadísticamente significativas para  $S'_{min}$  entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>		0,00333333	0,00469734
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>		0,00333333	0,00469734
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>	*	<b>-0,00666667</b>	0,00469734
<b>CNF010-NR – NR</b>		0,00333333	0,00469734
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>		0	0,00469734
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>	*	<b>-0,01</b>	0,00469734
<b>CNF015-NR – NR</b>		0	0,00469734
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>	*	<b>-0,01</b>	0,00469734
<b>CNF030-NR – NR</b>		0	0,00469734
<b>CNF05-NR – NR</b>	*	<b>0,01</b>	0,00469734

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 4 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.5.5 Dureza

**Tabla 51.** Tabla ANOVA de Dureza para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	567,004	4	141,751	<b>480,84</b>	<b>0,0000</b>
<b>Intra grupos</b>	5,896	20	0,2948		
<b>Total (Corr.)</b>	572,9	24			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la dureza entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 52.** Diferencias estadísticamente significativas para la dureza entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>	*	1,82	0,716311
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>	*	1,28	0,716311
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>	*	5,8	0,716311
<b>CNF010-NR – NR</b>	*	13,1	0,716311
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>		-0,54	0,716311
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>	*	3,98	0,716311
<b>CNF015-NR – NR</b>	*	11,28	0,716311
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>	*	4,52	0,716311
<b>CNF030-NR – NR</b>	*	11,82	0,716311
<b>CNF05-NR – NR</b>	*	7,3	0,716311

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 9 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.5.6 Densidad

**Tabla 53.** Tabla ANOVA de Densidad para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	0,00349857	4	0,000874643	5854,45	0,0000
<b>Intra grupos</b>	0,00000298796	20	1,49398E-7		
<b>Total (Corr.)</b>	0,00350156	24			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la densidad entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 54.** Diferencias estadísticamente significativas para la densidad entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>	*	0,0027472	0,000509929
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>	*	-0,0052346	0,000509929
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>	*	0,013868	0,000509929
<b>CNF010-NR – NR</b>	*	0,0279655	0,000509929
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>	*	-0,0079818	0,000509929
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>	*	0,0111208	0,000509929
<b>CNF015-NR – NR</b>	*	0,0252183	0,000509929
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>	*	0,0191026	0,000509929
<b>CNF030-NR – NR</b>	*	0,0332001	0,000509929
<b>CNF05-NR – NR</b>	*	0,0140975	0,000509929

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 10 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.5.7 Pérdida de volumen por abrasión

**Tabla 55.** Tabla ANOVA de pérdida de volumen por abrasión para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	16742,0	4	4185,5	63,91	0,0000
<b>Intra grupos</b>	1309,78	20	65,4888		
<b>Total (Corr.)</b>	18051,8	24			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la pérdida de volumen por abrasión entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 56.** Diferencias estadísticamente significativas para la pérdida de volumen por abrasión entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>		-3,678	10,6763
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>		-8,416	10,6763
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>		-1,308	10,6763
<b>CNF010-NR – NR</b>	*	<b>60,946</b>	10,6763
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>		-4,738	10,6763
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>		2,37	10,6763
<b>CNF015-NR – NR</b>	*	<b>64,624</b>	10,6763
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>		7,108	10,6763
<b>CNF030-NR – NR</b>	*	<b>69,362</b>	10,6763
<b>CNF05-NR – NR</b>	*	<b>62,254</b>	10,6763

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 4 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza. En general, no se presentan diferencias estadísticamente significativas entre los nanocompuestos (CNF05-NR, CNF010-NR, CNF015-NR Y CNF030-NR), pero si entre estos con el compuesto sin reforzar NR.

### 8.5.8 Resistencia a la tracción

**Tabla 57.** Tabla ANOVA de resistencia a la tracción para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	113,41	4	28,3524	<b>22,72</b>	<b>0,0000</b>
<b>Intra grupos</b>	13,7247	11	1,2477		
<b>Total (Corr.)</b>	127,134	15			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la pérdida de volumen por abrasión entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 58.** Diferencias estadísticamente significativas para la resistencia a la tracción entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>	*	-2,39903	2,00737
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>	*	5,31985	1,87772
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>		1,6216	2,00737
<b>CNF010-NR – NR</b>	*	2,50343	2,00737
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>	*	7,71887	1,87772
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>	*	4,02062	2,00737
<b>CNF015-NR – NR</b>	*	4,90246	2,00737
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>	*	-3,69825	1,87772
<b>CNF030-NR – NR</b>	*	-2,81642	1,87772
<b>CNF05-NR – NR</b>		0,881833	2,00737

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 8 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza

### 8.5.9 Alargamiento a la rotura

**Tabla 59.** Tabla ANOVA de alargamiento a la rotura para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	85375,3	4	21343,8	58,15	0,0000
<b>Intra grupos</b>	4037,4	11	367,036		
<b>Total (Corr.)</b>	89412,7	15			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa para el alargamiento a la rotura entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 60.** Diferencias estadísticamente significativas para el alargamiento a la rotura entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>	*	-50,949	34,4292
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>	*	59,4427	32,2056
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>	*	-100,473	34,4292
<b>CNF010-NR – NR</b>	*	-139,484	34,4292
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>	*	110,392	32,2056
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>	*	-49,5237	34,4292
<b>CNF015-NR – NR</b>	*	-88,5347	34,4292
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>	*	-159,915	32,2056
<b>CNF030-NR – NR</b>	*	-198,926	32,2056
<b>CNF05-NR – NR</b>	*	-39,011	34,4292

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 10 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.5.10 Módulo al 300%

**Tabla 61.** Tabla ANOVA de alargamiento a la rotura para los compuestos de NR con distintas concentraciones de CNF.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	14,662	4	3,66551	4,76	0,0179
<b>Intra grupos</b>	8,47427	11	0,770388		
<b>Total (Corr.)</b>	23,1363	15			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa para el módulo al 300% entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 62.** Diferencias estadísticamente significativas para el módulo al 300% entre pares de compuesto, para los compuestos de caucho con distintas concentraciones de CNF.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>		-1,12608	1,57735
<b>CNF010-NR - CNF030-NR</b>		0,456783	1,47547
<b>CNF010-NR - CNF05-NR</b>		1,32766	1,57735
<b>CNF010-NR – NR</b>	*	<b>1,64627</b>	1,57735
<b>CNF015-NR - CNF030-NR</b>	*	<b>1,58287</b>	1,47547
<b>CNF015-NR - CNF05-NR</b>	*	<b>2,45375</b>	1,57735
<b>CNF015-NR – NR</b>	*	<b>2,77235</b>	1,57735
<b>CNF030-NR - CNF05-NR</b>		0,870878	1,47547
<b>CNF030-NR – NR</b>		1,18949	1,47547
<b>CNF05-NR – NR</b>		0,318609	1,57735

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 4 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

## 8.6 Análisis ANOVA en la comparación de las propiedades de los compuestos de CNF con los compuestos con reforzantes convencionales.

Los análisis se realizaron mediante el software Statgraphics.

### 8.6.1 Dureza

**Tabla 63.** Tabla ANOVA para la dureza para la comparación entre los compuestos de NR con CNF y con reforzantes convencionales.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	88,0297	3	29,3432	<b>16,82</b>	<b>0,0000</b>
<b>Intra grupos</b>	26,1652	15	1,74434		
<b>Total (Corr.)</b>	114,195	18			

Dado que el valor P de la prueba F es menor a 0,05, existe una diferencia estadísticamente significativa entre la dureza entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 64.** Diferencias estadísticamente significativas para la dureza entre pares de compuesto, para los compuestos de NR con CNF y los compuestos de NR con reforzantes convencionales.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>		1,77778	1,78042
<b>CNF010-NR - NH30-NR</b>		-1,51969	1,88842
<b>CNF010-NR - SI30-NR</b>	*	4,35407	1,78042
<b>CNF015-NR - NH30-NR</b>	*	-3,29746	1,88842
<b>CNF015-NR - SI30-NR</b>	*	2,57629	1,78042
<b>NH30-NR - SI30-NR</b>	*	5,87375	1,88842

\* indica una diferencia significativa.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 4 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

### 8.6.2 Módulo al 300%

**Tabla 65.** Tabla ANOVA para el módulo al 300% para la comparación entre los compuestos de NR con CNF y con reforzantes convencionales.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<b>Entre grupos</b>	9,32107	3	3,10702	2,97	0,0972
<b>Intra grupos</b>	8,37803	8	1,04725		
<b>Total (Corr.)</b>	17,6991	11			

Dado que el valor P de la prueba F es mayor a 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre el módulo al 300% entre un nivel de compuesto y otro, al 95% de nivel de confianza. Además, se analiza la prueba de múltiples rangos:

**Tabla 66.** Diferencias estadísticamente significativas para el módulo al 300% entre pares de compuesto, para la comparación entre los compuestos de NR con CNF y con reforzantes convencionales.

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
<b>CNF010-NR - CNF015-NR</b>		-1,12608	1,92682
<b>CNF010-NR - NH30-NR</b>	*	-2,12313	1,92682
<b>CNF010-NR - SI30-NR</b>		-0,018237	1,92682
<b>CNF015-NR - NH30-NR</b>		-0,997046	1,92682
<b>CNF015-NR - SI30-NR</b>		1,10785	1,92682
<b>NH30-NR - SI30-NR</b>	*	2,10489	1,92682

\* indica una diferencia significativa.



Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. El asterisco que se encuentra al lado de los 2 pares indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

## 8.7 Reflexión socioambiental

En estos tiempos, donde la contaminación ambiental y el constante agotamiento de los recursos disponibles se ha vuelto un problema para diversas industrias, incluida la industria del caucho, es necesario buscar nuevas alternativas para minimizar o detener el deterioro ambiental, la búsqueda de alternativas verdes o tecnologías más limpias es necesaria para poder seguir el desarrollo de la industria desde una base sostenible. A partir de lo anterior, se puede relacionar la presente tesis con los siguientes Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) (Organización de las Naciones Unidas, 2015), y a continuación se presenta la justificación de su contribución:

**ODS 9 – Industria, innovación e infraestructura:** La innovación y el progreso tecnológico son fundamentales para descubrir soluciones duraderas para los desafíos económicos y medioambientales. Desde el contexto de este estudio, la investigación de la nanocelulosa como reforzante sustentable aporta desde la innovación a la industria y puede dar rienda suelta al aumento del crecimiento económico y al desarrollo sostenible, generando empleos e ingresos, promoviendo nuevas tecnologías y permitiendo el uso eficiente de los recursos.

**ODS 12 – Producción y consumos responsables:** Como se indicó a lo largo del estudio, el caucho se usa en múltiples productos, los cuales son necesarios y fundamentales para el desarrollo de la sociedad, pero actualmente en su formulación se emplea el uso de reforzantes convencionales: sílice y negro de humo, los que van de la mano con el agotamiento de recursos no renovables a corto/mediano plazo y contaminan el medioambiente durante su procesamiento, generando efectos negativos sobre nuestro planeta. Por lo tanto, al investigar el uso de reforzantes verdes, en este caso, la celulosa nanofibrilada, se aporta a la transición a producción más responsable, al desarrollo sostenible mediante una economía verde, que no genera grandes emisiones de dióxido de carbono y a desvincular el crecimiento económico de la degradación medioambiental.

**ODS 13 – Acción por el clima:** Los niveles de dióxido de carbono y de otros gases de efecto invernadero en la atmósfera han aumentado durante los últimos años, sumado al aumento global de la temperatura, ha acrecentado el cambio climático, lo cual nos afecta tanto a nosotros, como a nuestro entorno. En particular y como se mencionó en el informe, la producción de negro de humo genera una cantidad considerable de dióxido de carbono, por lo tanto, es importante buscar alternativas a este reforzante para reducir la contaminación ambiental. La producción de nanocelulosa no genera emisiones de gases tóxicos y es biodegradable, de modo que su uso en la temática estudiada contribuiría a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y a la mitigación del cambio climático.

En general, a nivel mundial los reforzantes no renovables aún siguen siendo los más utilizados, pero se esperan para los próximos años que el contexto global cambie en pos de implementar reforzantes verdes y renovables. Por otra parte, como futuros ingenieros químicos tenemos un potencial e importante rol en el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías sustentables. La industria está interesada en innovar e implementar cambios relacionados a una producción más limpia y presenta un compromiso ambiental y fuerte rol social con las comunidades que las rodean. Por lo tanto, es importante que en nuestro futuro profesional podamos aportar en esta temática y basar nuestro comportamiento laboral desde una perspectiva ética y sustentable, aportando a la responsabilidad social y generando una mejor calidad de vida para esta y las futuras generaciones, como también para el cuidado y preservación del medio ambiente.