

**INCORPORACIÓN DE SCRAP DE GOMA DE MASCAR EN LA
ELABORACIÓN DE SUELAS DE PVC PARA ZAPATOS.**

**ANA CAROLINA MARTÍNEZ CANCHALA
JHONY ALEJANDRO POSADA TRIANA**

**ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD DEL VALLE
CALI
2018**

**INCORPORACIÓN DE SCRAP DE GOMA DE MASCAR EN LA
ELABORACIÓN DE SUELAS DE PVC PARA ZAPATOS.**

**PROPUESTA DE TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
INGENIEROS DE MATERIALES**

**PRESENTADA POR:
ANA CAROLINA MARTÍNEZ CANCHALA
JHONY ALEJANDRO POSADA TRIANA**

**DIRECTOR:
ING. FRED ALBÁN**

**ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD DEL VALLE
CALI
2018**

Firma de Aceptación

Firma Evaluador

Firma Evaluador

Cali, Agosto 2018.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por permitirnos estar aquí y ponernos en el camino personas que nos ayudaron y se comprometieron con nosotros como Juliana Casañas, María Camila Velasco y Pablo Guzmán de la empresa Biologística de Colombia.

A nuestro director y profesor Fred Albán por sus enseñanzas, consejos y confianza, durante esta etapa de nuestra formación profesional.

A los laboratoristas de la escuela de ingeniería de materiales July Manquillo y Carlos Vidal por su disposición para poder realizar parte de este trabajo en los laboratorios y brindarnos todos sus conocimientos e ideas.

A nuestra familia, padres y hermanos por estar al pie de este proyecto e impulsarnos día a día a terminarlo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	9
OBJETIVOS	10
Objetivo General	10
Objetivos específicos	10
1. JUSTIFICACIÓN	11
2. MARCO TEÓRICO	13
2.1 GOMA DE MASCAR	13
2.1.1 Componentes de la goma de mascar	13
2.1.1.1 Goma base	13
2.1.1.2 Base Soluble	15
2.1.2 Obtención de la goma de mascar	15
2.1.3 Scrap de la goma de mascar	16
2.2 POLICLORURO DE VINILO (PVC)	17
2.3 MEZCLAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS	21
2.3.1 Mezclas Miscibles	22
2.3.2 Mezclas Inmiscibles	23
2.4 SUELAS PARA CALZADO	25
2.4.1 Materiales usados	25
2.4.2 Propiedades Mecánicas	26
2.4.3 Proceso de elaboración	29
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
3.1 INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	30
3.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).	31
3.3 PRUEBAS MECÁNICAS Y FÍSICAS.	32
3.3.1 Resistencia a la tensión	32
3.3.2 Resistencia a la abrasión	33
3.3.3 Dureza de indentación	33
3.3.4 Densidad del material	33
3.3.5 Absorción de Agua	34
3.4 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)	34
3.5 TEMPERATURA DE ABLANDAMIENTO VICAT	35
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA	36
4.2 EXTRACCIÓN COMPONENTES SOLUBLES	36
4.3 ELABORACIÓN DE PREMEZCLA.	37
4.4 ELABORACIÓN DE MEZCLAS Y PROBETAS	38
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	39
5.1 ANÁLISIS ftir goma de mascar.	39
5.2 ANÁLISIS ftir goma de mascar EXTRAÍDA.	41
5.3 MEZCLA PVC / GOMA DE MASCAR Y MEZCLA PVC/PREMEZCLA. ..	44
5.3.1 Resistencia a la tensión	45
5.3.2 Resistencia a la abrasión	48
5.3.3 Dureza	51
5.4 MEZCLA MÁS APROPIADA	52

5.5 CARACTERIZACIÓN Y TRANSFORMACIÓN DE LA MEZCLA MAS APROPIADA.....	55
5.5.1 Índice de fluidez (MFI)	55
5.5.2 Transformación mezcla más apropiada.	57
5.5.3 Absorción de Agua.....	58
5.5.4 Temperatura de reblandecimiento, Vicat	58
5.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	59
6. ESTUDIO TÉCNICO Y ECONÓMICO INDUSTRIAL.	61
7. CONCLUSIONES.....	63
BIBLIOGRAFÍA	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades PVC	19
Tabla 2. Tipos PVC	20
Tabla 3. Propiedades suela masculina.....	27
Tabla 4. Propiedades suela femenina	28
Tabla 5. Propiedades suela niños	29
Tabla 6. Longitud de onda Infrarrojo	30
Tabla 7. Procedimiento absorción de agua	34
Tabla 8. Condiciones Índice de fluidez	35
Tabla 9. Condiciones temperatura Vicat	35
Tabla 10. Longitud de onda, goma de mascar.	41
Tabla 11. Composiciones PVC/Goma de mascar(G)	44
Tabla 12. Composiciones PVC/Premezcla (PM)	45
Tabla 13. Resistencia a la tensión.....	46
Tabla 14. Resistencia a la abrasión	48
Tabla 15. Dureza Shore A.....	51
Tabla 16. Propiedades Mezclas más apropiadas.....	54
Tabla 17. Índice de fluidez.....	55
Tabla 18. Temperatura Vicat.....	59
Tabla 19. Costo 1 Kg de mezcla	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso Elaboración Goma de Mascar	16
Figura 2. Scrap goma de mascar, bodegas Biologística de Colombia	17
Figura 3. Policloruro de Vinilo, PVC	18
Figura 4. Diagrama de flujo para la producción del PVC.....	18
Figura 5. Demanda de plásticos en el mundo	19
Figura 6. Mezcla material poliolefínico con partículas caucho.....	24
Figura 7. Micrografías PVC/ABS con (a) 0%, (b) 30% y (c) 50% de ABS.	25
Figura 8. Medidas probeta tipo IV en mm.	33
Figura 9. (a) Goma inicial en agua, (b) Pérdida de color y (c) Separación de fases goma extraída y azúcar.	37
Figura 10. Premezcla, Goma/Talco.....	38
Figura 11. FTIR (a) Sacarosa, (b) Vistanex, (c) Compuesto generado y (d) Scrap Goma de Mascar.	40
Figura 12. Presencia -CH ₂ en (a) Sacarosa y (b) Poliisobutileno.	41
Figura 13. FTIR (a) Sacarosa, (b) Vistanex, (c) Compuesto generado y (d) Goma Extraída.	42
Figura 14. FTIR (a) Scrap Goma de mascar y (b) Goma Extraída.	43
Figura 15. Recuperación azúcar extraída.	44
Figura 16. Resistencia a la Tensión Mezclas PVC/GM y PVC/PM.....	47
Figura 17. Elongación máxima Mezclas PVC/GM y PVC/PM	48
Figura 18. (a) Pérdida por abrasión (mm ³) y (b) Índice de resistencia a la abrasión	50
Figura 19. Dureza (Shore A)	52
Figura 20. Clasificación mezclas más apropiadas para PVC/GM.	53
Figura 21. Clasificación mezclas más apropiadas para PVC/PM.....	54
Figura 22. Extruidos mezclas (a) PVC/GM y (b) PVC/PM.	56
Figura 23. Polímero Fundido (a) estado de equilibrio, (b) desenmarañamiento y (c) alineación de cadenas bajo esfuerzo de cizalla.	57
Figura 24. Suelas Inyectadas mezcla P3	58
Figura 25. Curva DSC para PVC y Mezcla P3.	60

INTRODUCCIÓN

Actualmente empresas confiteras en Colombia generan importantes cantidades de residuos de goma de mascar, los cuales son incinerados o trasladados a otras empresas. Parte de esos residuos llegan a Biologística de Colombia, ubicada en Yumbo, una empresa que busca la reducción de residuos y desperdicios generados en las etapas sucesivas de la cadena de producción, por medio del aprovechamiento de subproductos, como materia prima en otros procesos o sectores.

El residuo, que no tiene utilización conocida en el país, proviene de dos fuentes, una de la limpieza de máquinas, cuando hay cambio de producto, o de color y otra que proviene de producto fuera de especificaciones.

En este trabajo se utiliza una mezcla de Policloruro de vinilo (PVC) y de goma de mascar para elaborar suelas para zapatos que cumplan con las especificaciones referidas en la norma NTC 2038 “CALZADO DE CALLE. REQUISITOS Y MÉTODOS DE ENSAYO”.

Inicialmente se caracterizó la goma de mascar para establecer su comportamiento físico y químico frente a la temperatura y la humedad, con el fin de establecer las condiciones apropiadas de recuperación y adaptación de la goma de mascar, para posteriormente ser mezclada. Se elaboraron varias mezclas que se evaluaron a la luz de la Norma NTC citada, considerándose apropiadas aquellas que cumplieron con lo allí requerido específicamente para el caso de calzado masculino. Estas resultaron ser aquellas con contenidos de goma del 10 y 20%.

La mezcla seleccionada se caracterizó en su índice de fluidez, DSC, absorción de humedad y temperatura Vicat y posteriormente se utilizó para elaborar muestras de suelas mediante el proceso de inyección, obteniéndose buenos resultados.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar un proceso de adaptación, reutilización y recuperación del scrap de la goma de mascar como material de reemplazo en la elaboración de suelas de zapatos de PVC.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer un proceso de limpieza y adecuación del scrap de goma de mascar.
- Elaborar mezclas PVC/GM y evaluar sus propiedades mecánicas (tensión, abrasión, dureza).
- Definir la mezcla más apropiada que cumpla con los requisitos mecánicos que debe cumplir una suela de PVC.
- Caracterizar química, física y termodinámicamente la mezcla óptima para la elaboración de suelas.
- Realizar un estudio económico, técnico y preliminar sobre la viabilidad del proceso industrialmente.

1. JUSTIFICACIÓN

Uno de los productos más consumidos a nivel mundial en cuanto a golosinas se refiere, son los chicles o gomas de mascar, ya sean confitados o sin confitar. Por su bajo precio, los chicles están al alcance de todo el público y se encuentran disponibles en diferentes presentaciones, lo cual los hace llamativos e interesantes; Las empresas productoras de goma de mascar producen una cantidad exorbitante de 1,74 billones toneladas de goma de mascar por año. (Konar *et al.*, 2016a)

Actualmente en Colombia existen 4 empresas reconocidas en la producción de gomas de mascar (chicles) Colombina, Aldor, Kraft-Carbury de Colombia y Confiteca entre estas se generaron ventas cercanas a 1 Billón de pesos y exportaciones por más de 179 millones de dólares; lo que demuestra que es un sector de alta competitividad, alta productividad y de valiosa importancia económica para el país. (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Ministerio de Comercio Industria y Turismo, 2010)

En la producción de la goma de mascar cada empresa produce un total de 3 a 5 toneladas por mes de scrap (residuo de máquina) que son desechados o almacenados, ya que al tratarse de un producto de consumo humano no es posible su reutilización debido a que se debe manejar total asepsia sobre los productos elaborados.

Este Scrap es un residuo de chicle semiterminado se obtiene en los momentos donde se requiere que haya un cambio de producto en las máquinas. Parte del residuo proviene de la limpieza de esas máquinas. Otra parte es generada por producciones rechazadas por variaciones de calidad (consistencia, color, sabor y olor). El residuo genera pérdidas a las empresas, pues solo puede ser desechado o almacenado.

En busca de solucionar los problemas de manejo del scrap de goma de mascar las empresas recurren a terceros u otras empresas como es el caso de la empresa Biologística de Colombia. Esta empresa que retoma residuos y los transforma para darle una nueva aplicación y por ende un valor agregado. Biologística recibe en sus instalaciones 3 toneladas/mes de scrap de una de las empresas productoras de chicle y las almacena en bodegas asumiendo el reto de buscar procesos de transformación y posible aplicación del residuo.

Teniendo en cuenta que la goma de mascar está compuesta comúnmente de azúcar, polioles, aroma, acidulantes, colores, edulcorantes, aditivos y goma base (Valduga and Lazzari, 2012). La goma base a su vez está compuesta de varios polímeros, elastómeros sintéticos y copolímeros siendo los más populares de estireno-butadieno e isobutileno-isopreno, así como poli (isobutileno), poli-isopreno y polietileno, Acetato de polivinilo de peso molecular bajo y medio y otros polímeros de ésteres de vinilo (CompanyWarner-Lambert and Plains, 1999; Lifeguards Inc., 2002).

Con este residuo, tras la correcta extracción de los componentes solubles y la recuperación de la parte insoluble (parte polimérica), se pretende obtener un material el cual sea apropiado para realizar nuevas mezclas con el policloruro de vinilo, con el fin de utilizarlo como materia prima en la industria zapatera específicamente en la producción de suelas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GOMA DE MASCAR

La goma de mascar se define como una masa elástica y extensible, que contiene azúcares, polioles, base de goma, aroma, acidulantes, colorantes y otros ingredientes y aditivos, según el tipo de producto (Fadini *et al.*, 2003).

Consiste en una mezcla de una base masticable plástica e insoluble en agua (natural o sintética), azúcares y otros aditivos autorizados para el consumo humano tales como glicerina, aceite de maíz, lecitina, colorantes, esencias y sabores. (Reina, 1991)

En general, es posible decir que el chicle consta de dos componentes, por un lado, los azúcares como la sacarosa, fructosa o glucosa y sustancias aromáticas; y por otro la goma base.

Las gomas bases no son alimentos, sino que constituyen un vehículo para poder ingerir los otros ingredientes, también brinda las propiedades mecánicas de la goma y hace que esta se pueda masticar el tiempo que se desee puesto que la base es la parte insoluble de la goma de mascar que permanece en la boca después de haber extraído los azúcares y los ingredientes aromáticos. (CABALLERO REINA, 2001)

En el momento de elaborar la goma de mascar, se mezclan los dos sistemas en Mezcladoras especiales muy potentes, obteniéndose mezclas pastosas que debido Bajo porcentaje de agua que contiene, y el intenso amasamiento logran tener muy buena cohesión.

2.1.1 Componentes de la goma de mascar

2.1.1.1 Goma base

Es un material de textura elástica, insoluble en agua y no nutritiva que comprende entre 20-30% de la composición (Valduga and Lazzari, 2012). Esta sustancia elástica tiene la propiedad de ser masticada durante horas sin experimentar ningún cambio substancial; básicamente es un caucho o polímero plastificado, al que se añaden texturizadores (carbonato de calcio, talco), agentes antiadherentes, antioxidantes, etc. (Code of Federal Regulations, 1998)

La principal función de las gomas base corresponde a ayudar a mantener la cohesión de la masa y otorgar propiedades masticatorias (Tisdale and Wilkins, 2014); se puede decir que la goma base es una mezcla de ingredientes compatibles entre sí y que no reaccionan químicamente entre ellos consta de una matriz polimérica (elastómeros purificados) dispersada en un plastificante (resina) en la que se adicionan agentes reblandecedores (grasas y ceras) obteniendo un material masticable a la temperatura de la boca, 37°C que se

hidrata fácilmente debido a la presencia de emulsificantes; A menudo, la textura se puede modificar a través de agentes reblandecedores y los plastificantes internos, en su formulación también hay presencia de agentes antioxidantes naturales o sintéticos. (Konar *et al.*, 2016b)

La goma base puede prepararse en un proceso de dos etapas, en la primera etapa, el elastómero sólido que puede ser copolímero de butadieno-estireno, poliisobutileno y copolímero de isobutileno-isopreno; gomas o elastómeros naturales tales como chicle, caucho natural, jelutong, balata, gutapercha, lechi caspi, sorva o mezclas de los mismos, por lo general se usan preferiblemente los copolímero de butadieno-estireno, poliisobutileno, copolímero de isobutileno-isopreno o mezclas de los mismos (Tisdale and Wilkins, 2014); estos se someten inicialmente a una mezcla de alta intensidad en condiciones de alto cizallamiento para obtener una masa sustancialmente uniforme, luego se agrega paso a paso al mezclador un solvente elastomérico y un plastificante oleaginoso continuando con la mezcla hasta que se obtenga una masa uniforme sustancialmente fundida.

La segunda etapa en la producción de la goma base consiste en la adición escalonada de los siguientes ingredientes: plastificante hidrofóbico, plastificante oleaginoso adicional, polímero de vinilo no tóxico y un agente emulsionante.

Los polímeros de vinilo no tóxicos usados en esta etapa pueden ser acetato de polivinilo o acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, es decir, poli (alcohol vinílico) y mezclas de los mismos; Como plastificante hidrofóbico, se pueden usar ésteres de glicerol de colofonia hidrogenada, ésteres de glicerol de colofonia parcialmente hidrogenada o mezclas de los mismos y como emulsionante los más comunes son lecitina, mono glicéridos de ácido graso, diglicéridos o triglicéridos, es decir, monoestearato de glicerol o monoestearato de propilenglicol, y mezclas de los mismos.

En conclusión, la goma base comprenden en porcentaje los siguientes ingredientes:

- Elastómero (10-20%)
- Solvente de elastómero (2-18%)
- Polímero de Vinilo no tóxico (15-45%)
- Emulsionante (2-10%)
- Plastificante Oleaginoso (0,5 a 15,0%)
- Ceras (0,5 a 10,0%)
- Plastificante (20-35%)
- Cargas (0,0-5,0%). (Fritz, 2006)

2.1.1.2 Base Soluble

Esta parte de la goma de mascar corresponde a los componentes encargados de dar dulzura y sabor al producto final, también corresponde a la parte que es soluble en agua, los edulcorantes de azúcar (60%) tales como dextrosa, sacarosa, fructosa, maltosa, dextrina y galactosa, también incluyen jarabes de maíz (18-20%), alcoholes de azúcar (<1.0%), glicerina (<1.0%) y sabor (0.5-1.0%) (Potineni, 2007).

En algunos chicles, también son agregados antioxidantes generalmente antioxidantes como BHT, BHA (Edin, Fida-Lassang y Schmaltz, 2010) y tocoferoles, los antioxidantes se usan en la formulación para proteger algunos componentes presentes en la goma de mascar. (Fritz, 2006)

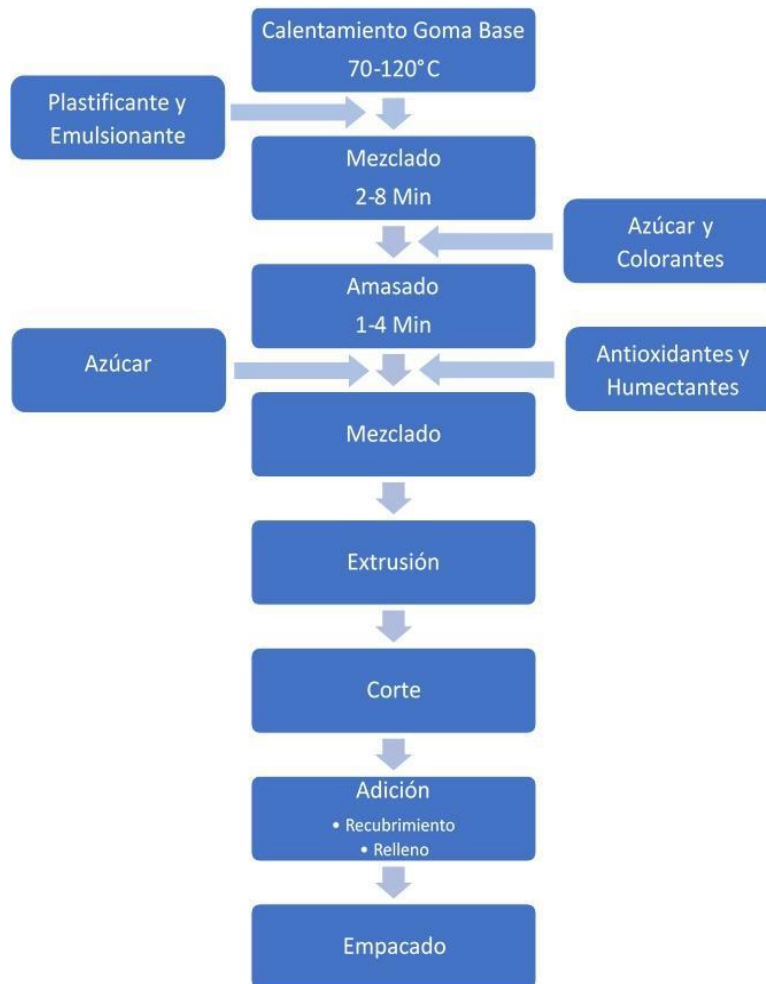
2.1.2 Obtención de la goma de mascar

El proceso de obtención de la goma de mascar se inicia con un precalentamiento de la base de goma a una temperatura entre 50 y 120 °C (según la goma base), Seguido se añaden aproximadamente dos tercios de los colorantes y el azúcar mezclando (Base Soluble) durante 1-4 min. Después se añade el resto de azúcar, saborizantes, dependiendo de la formulación se añaden antioxidantes, humectantes y materiales de carga y se mezcla durante 1-4 min.

Con todos los ingredientes ya mezclados se enfría la mezcla y se lleva al proceso de extrusión y corte donde se le dará la forma final producto y como último paso se lleva a empaque y embalaje.

Todo el proceso se resume en el diagrama de flujo de la figura 1. El proceso mostrado es general, puede existir variaciones en función del tipo de goma base como lo es su forma inicial (pellets, lámina o bloques) y su composición. (Konar *et al.*, 2016b).

Figura 1. Proceso Elaboración Goma de Mascar



Fuente: Elaboración propia, con base en Konar *et al.*, 2016.

2.1.3 Scrap de la goma de mascar

Se entiende como “Scrap”, en el contexto industrial, a todos los desechos o residuos derivados en un proceso industrial. El problema básico de las industrias en relación con sus “scraps” radica en deshacerse de los mismos de un modo racional, que además cumpla con las normativas existentes en materia de preservación del medioambiente.(Hoornweg and Bhada-Tata, 2012)

El scrap generado en el procesamiento de la goma de mascar se debe a que se usan máquinas industriales, como mezcladores en el inicio del proceso y extrusoras para darle la forma pre final o final a los productos. En estos procesos la pala mezcladora y el tornillo de la extrusora están en constante contacto con la goma, dejando restos en pequeñas cavidades los cuales son retirados y desechados (Scrap). En una empresa de alto nivel de producción, este problema puede suponer hasta 3 toneladas mensuales de desecho.

Otro factor que implica tener un aumento en la producción de scrap de goma radica en lotes que no cumplen con los requisitos mínimos de calidad, tales como color, sabor, olor, dureza o impurezas, la unión de los ingredientes se da bajo una mezcla de alta intensidad lo cual hace que sea más factible desechar el lote que reutilizarlo.

En la Figura 2 se aprecia el almacenamiento del residuo en Biologística de Colombia.

Figura 2. Scrap goma de mascar, bodegas Biologística de Colombia

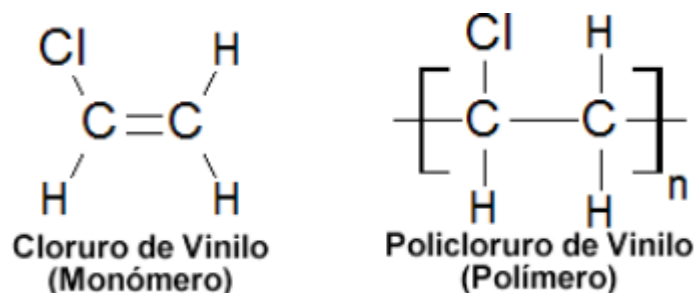


2.2 POLICLORURO DE VINILO (PVC)

El PVC es un polímero termoplástico obtenido principalmente de dos materias primas naturales, el cloruro de sodio (NaCl) en un 57% y el otro 43% de petróleo, de la sal común se deriva el cloro y del petróleo el etileno que forman el compuesto resultante dicloruro de etano, que a altas temperaturas se convierte en el gas de cloruro de vinilo. Este se polimeriza a través de un proceso de polimerización en masa, suspensión, emulsión o solución. El más utilizado es el de suspensión, más del 80% de la producción mundial lo hacen por esta tecnología, transformando así el cloruro de vinilo en polvo blanco, fino y químicamente inerte. (Ramos Carpio, 2007).

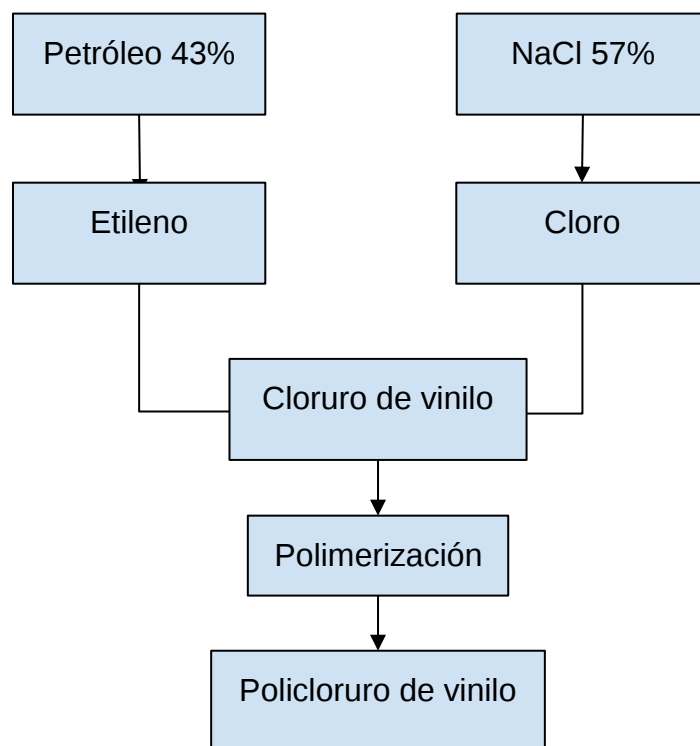
En la Figura 3 se muestran la estructura química del monómero y del polímero, y en la Figura 4 el diagrama de flujo del proceso.

Figura 3. Policloruro de Vinilo, PVC



Fuente: Elaboración propia usando el software ChemDraw ®.

Figura 4. Diagrama de flujo para la producción del PVC



Fuente: Elaboración propia basado en lo expuesto por Ramos Carpio, 2007.

El PVC es un material esencialmente amorfo con porciones síndico tácticas que no constituyen más de 20% del total, generalmente cuenta con grados de cristalinidad menores. La gran polaridad que imparte el átomo de cloro transforma al PVC en un material rígido. Algunos de sus grados aceptan fácilmente diversos plastificantes, modificándolo en flexible y elástico. Esto explica la gran versatilidad que caracteriza a este polímero, empleado para fabricar artículo de gran rigidez y accesorios para tubería, productos semiflexibles como perfiles para persianas y otros muy flexibles como sandalias

y películas. En la tabla 1 se pueden observar algunas de sus características principales

Tabla 1. Propiedades PVC

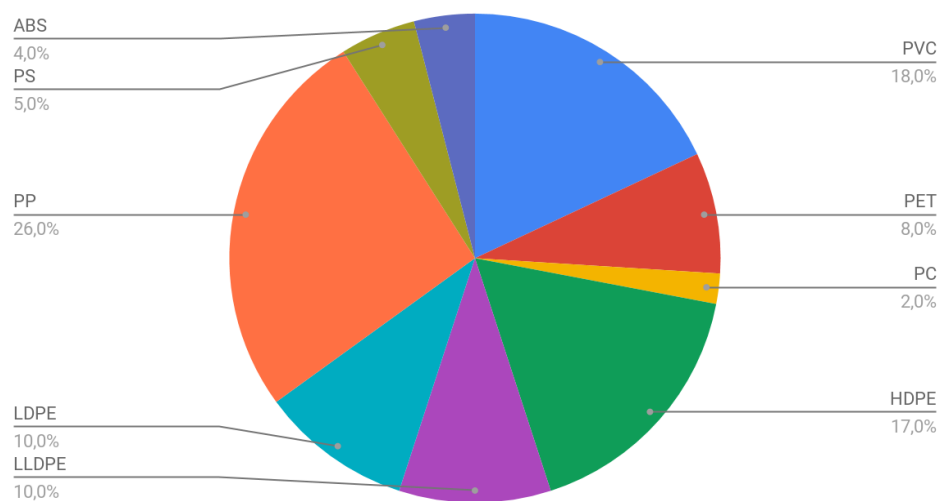
Temperatura de ablandamiento (°C)	>80
Densidad (g/cm^3)	1,37-1,42
Calor de fusión (kcal/mol)	1,181
Presión de vapor a 25 °C (mm)	3,000
Temperatura de ablandamiento (°C)	76
Calor específico del vapor	10,8-12,83
Viscosidad a 10°C (mP)	2.63

(Titow, 2012)

El PVC se considera como uno de los polímeros más versátiles y usados como se observa en la figura 5 el PVC es uno de los polímeros con mayor demanda en el mercado del mundo.

Figura 5. Demanda de plásticos en el mundo

Demanda de plásticos en el mundo



Fuente: Titow, PVC plastics: properties, processing, seccion 1,3 .

El polímero de PVC puede ser rígido o flexible cuando es combinado con estabilizadores, relleno o carga, plastificante u otros aditivos, presentando ventajas tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Tipos PVC

Ventajas PVC rígido	Ventajas PVC flexible
• Bajo precio • Alta resistencia mecánica • Buena resistencia química • Baja absorción de agua • Alta resistencia al impacto • Buena resistencia a la intemperie • No es combustible • Buena rigidez • Excelentes propiedades eléctricas • Buena apariencia superficial	• Buena resistencia química • Buen costo/beneficio • Alta tenacidad • Buena resistencia ambiental • Excelentes propiedades eléctricas • Buena apariencia superficial • Se le puede limpiar fácilmente • Se le puede impartir resistencia a la flama • Amplia variedad de colores • Puede ser brillante o mate

El PVC flexible se obtiene cuando se mezcla con plastificantes o líquidos de bajo peso molecular, que forman enlaces secundarios con las macromoléculas del polímero aumentando el volumen libre. (Mustafizur and Brazel, 2004)

El mecanismo de plastificación se puede explicar bajo varias teorías pero la más aceptada y reciente es la **Teoría de Boyer**, que establece que cuando las moléculas del plastificante quedan entre las macromoléculas del PVC, las fuerzas intermoleculares del polímero disminuye, ya que aumenta la distancia entre cadena y cadena polimérica; En la práctica esto es factible a temperaturas elevadas para que las distancias intermoleculares se agranden y el plastificante penetre mejor, en el PVC las temperaturas varían entre 80 a 100 °C.

Cuando el polímero en este caso el PVC no contiene plastificante, las fuerzas de Van der Waals y el anclaje mecánico entre las cadenas impiden el movimiento relativo de éstas, originando un material quebradizo y con muy poca resistencia al impacto.

Se ha comprobado que mientras mayor sean las fuerzas de enlace polímero—polímero, mayor deberá ser la polaridad del plastificante para poder formar la plastificación, polímero—plastificante—polímero.

A elevadas concentraciones de plastificante, se forma una fase continua en la cual las cadenas pueden deslizarse fácilmente y la masa plastificada fluye como un gel Suave. (Hernández Giles, 1999)

2.3 MEZCLAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS

La evolución de la ciencia de los materiales poliméricos ha llegado al punto de desarrollar investigaciones sobre la formación de mezclas o aleaciones poliméricas, siendo este un tema muy importante, ya que el diseño de nuevos sistemas de polímeros o copolímeros (miscibles o inmiscibles) pueden llevar a obtener materiales de propiedades que cumplan los requerimientos necesarios en diferentes aplicaciones (Utracki, 2002). La dificultad de las mezclas radica en saber la compatibilidad del polímero debido a sus sistemas de cadenas complejas que poseen estrictas interacciones intermoleculares, que incluso a altas temperaturas, donde se supone que los efectos térmicos de las cadenas tienden a desaparecer la dinámica térmica de cada componente permanecen diferentes (Alegría, Gómez and Colmenero, 2002).

Las mezclas pueden hacerse a partir de un disolvente común, en este caso los polímeros a mezclar se disuelven en éste de tal forma que las disoluciones tengan viscosidad parecida seguido de un mezclado intenso; La solución obtenida tendrá la parte polimérica diluida y el disolvente el cual será evaporado o secado mediante aire para formar una película de la mezcla polimérica, dependiendo de la compatibilidad polimérica se dará una mezcla miscible o inmiscible, este método de mezcla puede suponer una mezcla homogénea de los polímeros a escala mínima o de laboratorio pero este proceso industrialmente puede conllevar a utilización de grandes cantidades de solventes los cuales no son convenientes tanto económica como ambientalmente (Luengo Rico, 1993).

Otro método de mezcla es la mecánica que se hace con los polímeros en estado fundido en un recipiente abierto o en un extrusor para dar mayor homogeneidad; La temperatura del proceso deberá estar por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de los polímeros de la mezcla en caso de materiales amorfos, para mezcla de materiales semicristalinos la temperatura deberá estar por encima de la temperatura de fusión (T_m) de los materiales, Este tipo de mezcla es el más usado industrialmente por la no utilización de otros agentes como solventes en el proceso (Luengo Rico, 1993).

Una variación de la mezcla mecánica es la Mecano Química que se basa en el estado térmico de los polímeros que se mezclan, los altos esfuerzos de cizalla y las temperaturas altas que se producen en el proceso pueden iniciar reacciones de degradación polimérica con la generación de radicales libres que podrían reaccionar con otros polímeros diferentes estructuralmente produciendo copolímeros de bloque o de injerto (Luengo Rico, 1993).

2.3.1 Mezclas Miscibles

La mezcla polimérica miscible se puede definir como “una mezcla homogénea estable, que exhibe propiedades macroscópicas similares a las que se esperarían de un material homogéneo monofásico” (buscar ref); En principio, la miscibilidad de los polímeros era una excepción a la regla raro dado el escaso número de pares de polímeros compatibles descubiertos, hoy en día sigue siendo una excepción a pesar de que el número de sistemas poliméricos compatibles es mucho más amplio. (Krause, 1999)

La homogeneidad de una mezcla miscible no se define a nivel de microscopio electrónico, sino a un nivel del dominio responsable de la propiedad observable, entendiéndose como dominio el espacio donde las macromoléculas se extienden amorfas o cristalinamente, correspondiendo teóricamente a una esfera de radio $\langle r^2 \rangle$, donde $\langle r^2 \rangle$ es la distancia extremo-extremo cuadrática media de las cadenas moleculares.

Se dice que cada mezcla tendrá un tamaño de “dominio crítico” característico, donde por encima de este la mezcla exhibe propiedades heterogéneas y por debajo homogéneas. Las investigaciones centradas en propiedades macroscópicas útiles en problemas industriales prácticos consideran que la mezcla es miscible cuando presenta una única transición vítrea y la miscibilidad representará homogeneidad de la mezcla hasta una escala semejante a la responsable de los movimientos cooperativos asociados con T_g . (MacKnight, Karasz and Fried, 1998)

La miscibilidad escasa de las mezclas poliméricas radica en gran tamaño molecular de los polímeros que contribuye a la depreciación entrópica de mezcla, dando lugar a la miscibilidad de los polímeros solo por interacciones específicas entre los polímeros, mostrando una entalpía de mezcla negativa. Se puede explicar la miscibilidad de un sistema de dos componentes bajo las siguientes condiciones a la ecuación de Gibbs (G^M)

$$G^M = H^M - TS^{Me} - TS^{Mc} < 0 \quad Ec. 1$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^M}{\partial^2 \phi_2^2} \right)_{P,T} > 0 \quad Ec. 2$$

Donde H^M es la entalpía de mezcla, S^{Mc} la entropía de mezcla combinatoria y S^{Me} entropía de exceso.

La entropía combinatoria de la mezcla se puede expresar Según la teoría de Flory-Huggins como:

$$S^{Mc} = -R \left(\frac{\phi_i}{V_i} \ln \phi_i \right) \quad Ec. 3$$

Donde V_i es el volumen molar y ϕ_i la fracción volumétrica de la especie i .

La entropía combinatoria va a ser la razón principal de miscibilidad en sistemas de moléculas pequeñas ($S^{Mc} > 0$). Podemos deducir, sin embargo, que para mezclas de polímeros donde $V_i \rightarrow \infty$ esta contribución será muy pequeña y, frecuentemente, despreciable ($S^{Mc} \rightarrow 0$).

Un ejemplo claro de mezclas miscibles de polímeros es el de la plastificación de polímeros; Un plastificante es un producto que forma una mezcla miscible con el polímero amorfo, disminuyendo su T_g y dando materiales más flexibles y generalmente más fáciles de procesar, los plastificantes más efectivos son los compuestos de bajo peso molecular, pero estos presentan falta de permanencia en la mezcla, dada su volatilidad y facilidad de difusión esto ha llevado al desarrollo de plastificantes poliméricos, formados por polímeros de baja T_g , miscibles con el polímero base, proporcionando flexibilidad, facilitando el procesado y dando un mayor tiempo de servicio al material, dada su mayor permanencia respecto a los plastificantes de bajo peso molecular. (Luengo Rico, 1993)

La pérdida de plastificante puede llevar problemas al servicio que se esté dando por ejemplo en aplicaciones eléctricas, la migración del plastificante puede alterar las propiedades eléctricas del circuito, En empaques de alimentos, el plastificante migrado puede conllevar a problemas de toxicidad, y un caso más grave en el envasado de sustancias médicas, no se debe presentar la migración del plastificante hacia las disoluciones acuosas o medicamentos que están envasadas.

2.3.2 Mezclas Inmiscibles

La mayor parte de las mezclas poliméricas son inmiscibles y se caracterizan por presentar fases separadas bien definidas, opacidad dependiendo del índice de refracción de cada componente, transiciones térmicas múltiples, y las propiedades mecánicas intermedias que deben su comportamiento en muchos casos a la fuerza adhesión entre las diferentes fases. (Luengo Rico, 1993)

Las mezclas inmiscibles no son de mala calidad o de pocas propiedades, si en la preparación se toman ciertas precauciones rigurosas se pueden obtener mezclas con excelentes propiedades mecánicas, un ejemplo de esto es la dispersión de una fase elastomérica en una matriz vítrea de un polímero en principio frágil, la dispersión homogénea logra conseguir un considerable aumento de la tenacidad; claro ejemplo de estas mezclas inmiscibles mejoradoras de impacto es el poliestireno + polibutadieno. (Mantia and Nocilla, 2001)

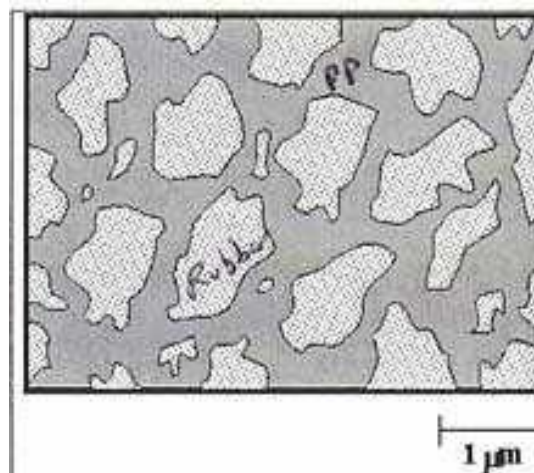
Mezclas de material poliolefínico, con partículas de caucho de una micra o inferiores, completamente vulcanizadas inmersas en una matriz continua de material termoplástico, como se ilustra en la Figura 6, dan lugar a un producto final con una sinergia de propiedades físicas. Al tener comportamiento

termoplástico, la mezcla se podrá inyectar, extruir, soplar y calandrar con la eficacia, la economía, y maquinaria e instalaciones típicas. (Statham, 2003)

Las propiedades finales de este tipo de mezclas se verán afectadas principalmente por las siguientes variables:

- Relación entre componentes.
 - La viscosidad de la mezcla y el cambio en cuanto a velocidades durante la mezcla y posterior enfriamiento.
 - Métodos de mezclado.
 - Aditivos, lubricantes, extendedores, modificadores de viscosidad, cargas, y pigmentos.
 - Tipo de maquinaria empleada para su síntesis.
- (Statham, 2003)

Figura 6. Mezcla material poliolefínico con partículas caucho.



Fuente: Statham, 2003

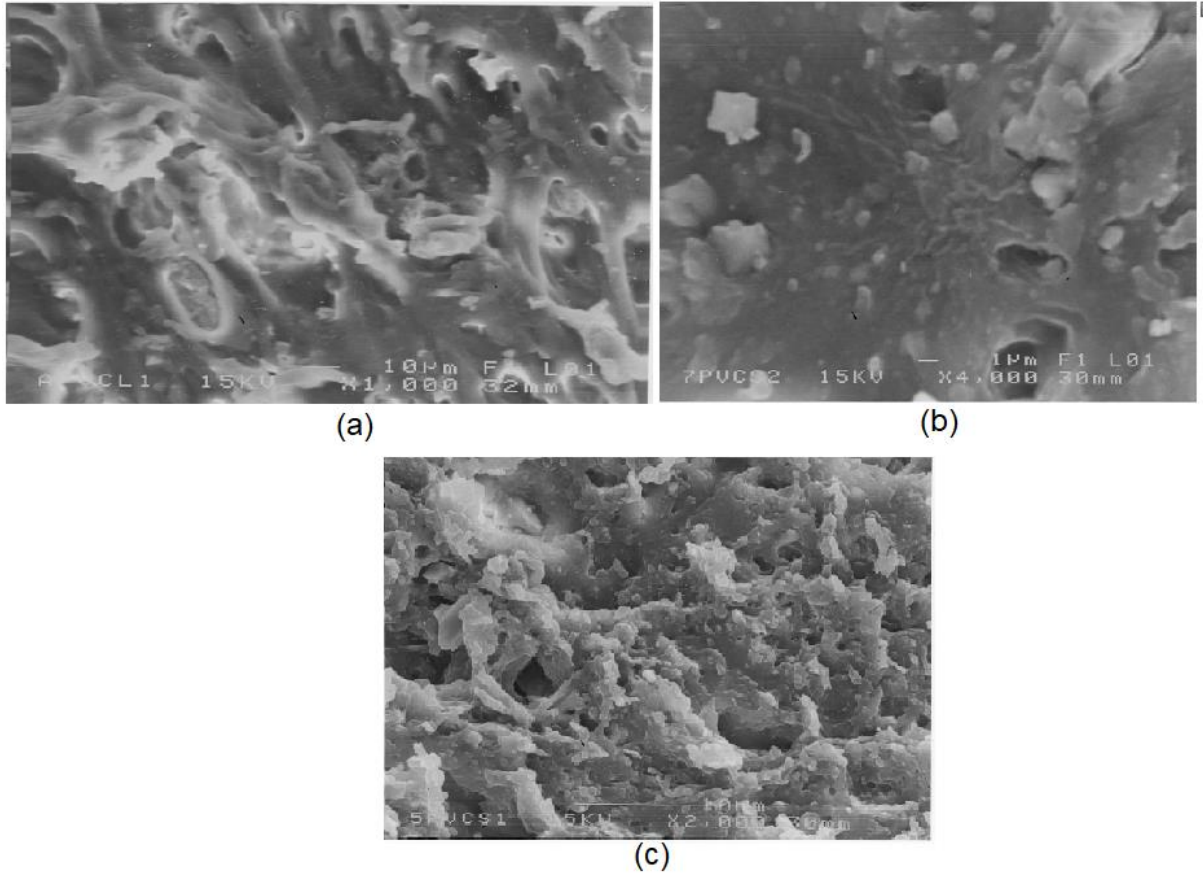
Un estudio por microscopía electrónica de barrido sobre el aprovechamiento de residuos de PVC y ABS muestra el comportamiento esperado de una mezcla de polímeros con fases finamente separadas conforme aumenta el porcentaje de ABS y disminuye la cantidad de PVC. (Álvarez Castillo, 2007.).

En la Fig 7-a se tiene el PVC con 0% de ABS en donde se ve una morfología característica las muestras contienen una elevada plasticidad debido a los estratos alargados observados que representan un rompimiento de enlaces en la mezcla, no se tiene una segregación de fase y aparecen más gránulos.

Para la muestra con 30% de ABS (Figura 7-b), la micrografía muestra presencia del caucho ABS, con una ligera segregación de fases, mientras que en la muestra de 50% (Figura 7-c) es una estructura más granulada y

escamosa, mostrando los gránulos y las interfaces más definidas debido a la estructura del ABS y al proceso de mezclado. (Álvarez Castillo, 2007)

Figura 7. Micrografías PVC/ABS con (a) 0%, (b) 30% y (c) 50% de ABS.



Fuente: Álvarez Castillo, 2007.

2.4 SUELAS PARA CALZADO

En Colombia, un país con una creciente economía, el sector del calzado es considerado como una industria de gran importancia en el panorama productivo del país. En los últimos tiempos el sector ha registrado un creciente reconocimiento que se puede observar, principalmente, en la organización de clústeres especializados. Estos clústeres se han consolidado teniendo en cuenta que la industria de apoyo (insumos, cuero y hormas) contribuye en gran medida al desarrollo de un producto que satisfaga las necesidades del mercado.

2.4.1 Materiales usados.

La importancia de la selección de los materiales se debe que estos determinan atributos como la flexibilidad, la suavidad, la transpiración, la amortiguación, el peso, las texturas y los colores; de la calidad de la materia prima depende la

ubicación del producto en una escala de mayor o menor confort. Además, de acuerdo con su uso, la estructura y las propiedades físicas y químicas de los materiales varía, incorporando particularidades especiales para cada parte del producto. Estas singularidades de los materiales abren el panorama de la investigación hacia métodos y composiciones específicas, que pueden requerirse según las condiciones climáticas o el uso determinado.(Almario Mayor, 2014)

La sociedad ha logrado crear calzado de diferentes materiales, ya sean naturales o sintéticos creados por el hombre. Dentro de los artificiales se tienen el cuero sintético, telas de fibras sintéticas, plástico y como material natural está el cuero que es la parte exterior que cubre la carne de los animales, es el resultado de un proceso de curtido y preparación para ser utilizado en diversos usos, domésticos e industriales.(Garcia and Cifuentes, 2013)

Desde 1945 se empezaron a desarrollar materiales sintéticos, llegando en la actualidad a un sinnúmero de materiales capaces de imitar a la perfección el cuero. Uno de los materiales más utilizados en el desarrollo de materiales sintéticos son los materiales poliméricos que se usan en función del tipo de calzado, del diseño, de las características de resistencia, duración y del costo. Los materiales más usados son: Caucho estireno-butadieno (SBR), Poliestireno-butadieno-estireno (SBS), Policloruro de vinilo (PVC), Etilvinilacetato (EVA), Poliuretano (PU) y Poliuretano termoplástico (TPU).

2.4.2 Propiedades Mecánicas

La norma NTC 2038 “Calzado de calle. Requisitos y métodos de ensayo” establece los requisitos y los métodos de ensayo para la verificación de características mínimas que debe cumplir un calzado de calle formal y casual, masculino y femenino, para adultos, jóvenes y niños con diferentes tipos de suelas.(NTC 2038, 2017)

Los requisitos específicos y métodos de ensayo para la suela empleada en la fabricación de calzado masculino, calzado femenino y para niño son presentados en la Tablas 3, 4 y 5 respectivamente.

Tabla 3. Propiedades suela masculina

Característica	Requisito					
	Material					
	Cuero	Caucho*	Poliuretano espumado	Goma (TR)	Policloruro de vinilo (PVC)	Métodos de Ensayo
Espesor (mm)	≥ 3,5	≥ 4	≥ 4	≥ 4	≥ 4	NTC-ISO 20344
Resistencia a la abrasión (mm^3)	≤ 400	≤ 200	≤ 450	≤ 105	≤ 180	NTC 4811
Resistencia a la flexión (ciclos)	-	≥ 50000	-	≥ 25000	≥ 50000	NTC 632
Resistencia a la tracción (Mpa)	-	≥ 8	≥ 5	≥ 5	≥ 8	ISO 37
Alargamiento a la rotura (%)	-	≥ 400	≥ 350	≥ 400	≥ 300	ISO 37
Resistencia al desgarre (N/mm)	-	≥ 8	≥ 6	≥ 10	≥ 8	ISO34-1
Solidez de la luz	-	≥ 4	≥ 4	≥ 4	≥ 4	ISO 4892-1
Resistencia al agua						
-Tiempo de penetración (min)	≥ 30	-	-	-	-	ISO 5404 NTC 1772
Absorción (2h) (%)	≤ 35	-	-	-	-	
Paso de agua (g/ (dm 2h)	≤ 1,5	-	-	-	-	
Contenido en materias lavables inorgánicas (%)	≤ 3,5	-	-	-	-	ISO 4098
*La dureza del resto de los materiales para suela, excepto el cuero, debe estar comprendida entre 55 shore A y 80 shore A						

Tabla 4. Propiedades suela femenina

Característica	Requisito			
	Material			
	Cuero	Goma (dureza elevada)	Policloruro de vinilo (PVC)	Métodos de Ensayo
Espesor (mm)	$\geq 3,5$	≥ 3	≥ 3	NTC-ISO 20344
Resistencia a la abrasión (mm^3)	≤ 540	≤ 400	≤ 200	NTC 4811
Resistencia a la flexión (ciclos)	-	≥ 50000	≥ 50000	UNE 59532
Resistencia a la tracción (Mpa)	-	≥ 7	≥ 7	ISO 37
Alargamiento a la rotura (%)	-	≥ 250	≥ 250	ISO 37
Resistencia al desgarre (N/mm)	-	≥ 7	≥ 8	ISO 34-1
Solidez de la luz	-	≥ 4	≥ 4	ISO 4892-1
Resistencia al agua				
-Tiempo de penetración (min)	≥ 30	-	-	ISO 5404
-Absorción (2h) (%)	≤ 35	-	-	NTC 1772
-Paso de agua (g/ (dm 2h)	$\leq 1,5$	-	-	
Contenido en materias lavables inorgánicas (%)	$\leq 3,5$	-	-	ISO 4098
*La dureza del resto de los materiales para suela, excepto el cuero, debe estar comprendida entre 55 shore A y 80 shore A				

Tabla 5. Propiedades suela niños

Característica	Requisito	
	Material	
	Requisitos para suelas goma-TR	Métodos de Ensayo
Resistencia a la abrasión (mm^3)	$d \leq 0,9 \text{ g/cm}^3 \leq 400$ $d \geq 0,9 \text{ g/cm}^3 \leq 250$	NTC 4811
Resistencia a la tracción (Mpa)	≥ 3.0	ISO 37
Estabilidad dimensional (%)	≤ 2.5	ISO 20873
Resistencia al desgarre (N/mm)	≥ 5.0	ISO 34-1
Capacidad de unión (N/mm)	≥ 3.0	EN 1392

2.4.3 Proceso de elaboración

Existen varios procesos para la fabricación de suelas de zapatos, pueden ser inyectadas o moldeadas en una máquina de compresión; En la mayoría de los casos la materia prima está granulada y es fundida a temperaturas entre los 100 °C y 170 °C para luego ser estampada en moldes fabricados con aluminio, acero o pasta, con el diseño de la suela. (Segura, 2010)

Por el método de inyección normalmente se inyectan materias termoplásticas que necesita de una ajustada coordinación de temperaturas a lo largo de su mecanismo para que el material se termine de fundir, curar y solidificar dentro de la matriz. Cuando ingresa al tornillo de inyección, cuatro resistencias generan cuatro temperaturas diferentes de 70°, 75°, 80° y 90°C antes de su llegada a la matriz. El tornillo introduce el material en la matriz o molde que está a una temperatura aproximada de 175°C, y allí se solidifica. A la apertura del molde, la suela inyectada se expande, de acuerdo con la formulación del compuesto, e inmediatamente comienza a contraerse. Para conseguir su estabilidad dimensional se coloca la suela sobre un patrón de horma que fija las medidas finales y estables en temperatura ambiente. (Segura, 2010)

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El FTIR es utilizado para caracterización de goma de mascar, PVC y mezcla óptima por medio de un espectrómetro infrarrojo por transformada de fourier marca Shimadzu modelo IRAffinity-1. En este método se estudió la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio, ayuda a identificar los tipos de estructuras y enlaces químicos como pueden ser C-C, C=C, C=O, aromáticos, etc.

FTIR es una herramienta de propósito único o un instrumento de investigación altamente flexible, con el cual configurado correctamente puede ser un dispositivo de muestreo específico, transmisión o ATR, por ejemplo, el espectrómetro puede proporcionar una amplia gama de información:

- Información cuantitativa, como aditivos o contaminantes
- Información cinética a través del crecimiento o disminución de las absorciones de infrarrojos
- Información más compleja cuando se combina con otros dispositivos como TGA, GC o reometría

Dentro de lo práctico el infrarrojo se divide en 3 zonas, como se observa en la Tabla 6. (Gomez Hoyos, 2008)

Tabla 6. Longitud de onda Infrarrojo

Infrarrojo	cm^{-1}
Lejano	10 a 600
Medio	600 a 4000
Cercano	4000 a 12500

La región del infrarrojo lejano es especialmente útil en los estudios inorgánicos ya que la absorción causada por las vibraciones de extensión y flexión de los enlaces entre átomos metálicos y ligandos inorgánicos u orgánicos, se produce por lo general a frecuencias menores de 600 cm^{-1} . Los estudios en el infrarrojo lejano de sólidos inorgánicos han proporcionado también información útil acerca de las energías de los retículos cristalinos y la energía de transición de los materiales semiconductores. (Buffeteau and Desbat, 1999)

La región del medio se ha limitado principalmente a problemas particulares en

los que existe algún tipo de limitación energética. Por ejemplo, ha resultado útil para el estudio de micro muestras cuando la absorción se reduce a una región muy limitada; de esta forma se puede obtener el espectro para partículas tan pequeñas como de 100 μm .

El infrarrojo cercano se caracteriza por presentar bandas o absorciones en la región de 4000 a 12500 cm^{-1} , las cuales son el resultado de armónicos o combinación de bandas originadas en la región del infrarrojo medio. Está prácticamente orientada a la determinación y cuantificación de compuestos orgánicos, los cuales se caracterizan por la presencia de grupos funcionales como -OH, -NH, -CO y -CH en las muestras que se analizan. (Buffeteau and Desbat, 1999)

3.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Con el fin de estudiar el comportamiento de mezclas en materiales poliméricos se realizó un análisis térmico por medio de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) usando un calorímetro marca TA INSTRUMENTS modelo DSC 25 y siguiendo lo especificado por la norma ASTM D 3418 "Método de prueba estándar para determinar temperaturas de transición, entalpía de fusión y cristalización de polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido".

Este método de prueba consistió en calentar 6 mg del material de prueba desde -90 °C hasta 500 °C a una velocidad de 10 °C/min bajo un gas de purga de nitrógeno (N_2) a un caudal controlado de 100 ml/min, monitoreando continuamente con un dispositivo de detección adecuado la diferencia en la entrada de calor (q) entre una capsula de contención vacía y una capsula cargada con el material de prueba, los cambios de flujo de calor son debidos a variaciones de energía en las diferente transiciones del material.

A partir de las diferenciales de calor (dH/dt) es posible determinar temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, temperatura de fusión y entalpías de transición o de reacción; cada transición se caracteriza por la absorción o liberación de energía por parte de la muestra que da como resultado un pico endotérmico o exotérmico correspondiente a un cambio en la línea base en la curva de calentamiento.

Temperatura de transición vítrea (T_g), A temperaturas bajas, el polímero se encuentra en su estado vítreo, en el que los movimientos moleculares se impiden. Al llegar a la transición vítrea comienzan ya a tener lugar movimientos de segmentos de las cadenas del polímero, en este punto se tiene lugar a un salto de línea base en la curva DSC.

Temperatura de fusión (T_m), El proceso de fusión que ocurre al seguir aumentando la temperatura da lugar a un pico endotérmico a la temperatura T_m . Los factores que determinan la temperatura de fusión de un polímero están ligados directamente con:

- a) Las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía necesaria para separar una molécula o cadena de moléculas de su arreglo original.
- b) La rigidez o flexibilidad de la cadena, dependiendo de esta habrá mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena, es decir más facilidad de movimiento de las cadenas.

Temperatura de degradación (Th), Es una temperatura característicamente alta en la cual se da un pico exotérmico final, en este punto se da la degradación total del material y pueden generarse productos de descomposición.

3.3 PRUEBAS MECÁNICAS Y FÍSICAS.

3.3.1 Resistencia a la tensión

Se llevaron a cabo ensayos de tensión para medir la resistencia de las mezclas elaboradas PVC/GM, los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos de marca Tinius Olsen modelo H50KS.

El ensayo se realizó bajo la norma ASTM D638 “Método de prueba estándar para propiedades de tracción de plásticos”, la forma de la probeta fue **tipo IV** y durante el ensayo fue estirada de sus extremos a una velocidad de 50 mm/min.

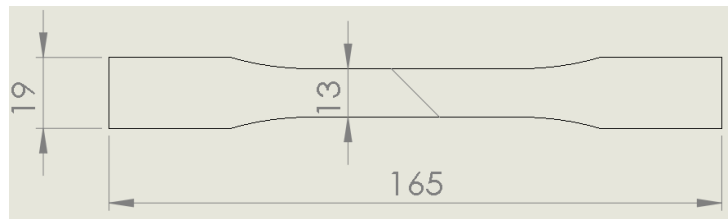
Se obtuvieron datos fuerza en newtons (N) en función del estiramiento de la probeta (mm); al relacionar la fuerza con área transversal de la probeta se obtuvo la resistencia ($\text{N/mm}^2 = \text{MPa}$) y al relacionar la longitud inicial entre las mordazas con la longitud en cada momento del ensayo se determinó la deformación adimensional de la probeta (%).(ASTM D638, 2014)

De la gráfica obtenida de Resistencia en función de la Deformación se obtiene los valores de:

Resistencia a la ruptura, Esfuerzo máximo de tracción (nominal) que el espécimen soporto durante un ensayo de tracción al momento de presentar la ruptura. (ASTM D638, 2014)

Deformación a la ruptura, Representa la deformación máxima de la probeta en el momento de presentar la ruptura con relación a la separación original de la mordaza.(ASTM D638, 2014)

Figura 8. Medidas probeta tipo IV en mm.



Fuente: Elaboración propia basado en la norma ASTM D638.

3.3.2 Resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión de las mezclas se determinó a partir de la norma NTC 4811 “Caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros” el método es adecuado como ensayo comparativo, para verificar la uniformidad del producto; el ensayo se realizó en un abrasímetro marca JBA INSTRUMENTS modelo 655.

La resistencia a la abrasión es expresada en mm^3 como la pérdida de volumen, se determina la pérdida en masa de una probeta hecha del material a ensayar que se desplaza bajo una presión de contacto constante de 10 N y a una velocidad constante a lo largo de una distancia definida de 40 m sobre un cilindro en rotación, el cual está cubierto con una tela esmeril. Con la ayuda de la densidad del material, la pérdida de masa del material a ensayar se convierte en pérdida de volumen; a menor pérdida de volumen mayor resistencia a la abrasión tendrá el material. (NTC 4811, 2000)

3.3.3 Dureza de indentación

La dureza de las mezclas se realizó siguiendo la norma NTC 467 “Propiedades del caucho determinación de dureza con durómetro” este método describe doce tipos de dispositivos de medición de dureza conocidos como durómetros: Tipos A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO -S, y R, pero para esta aplicación se centró a durómetros tipo A como los establece la norma NTC 2038 “Calzado de calle. Requisitos y métodos de ensayo”.

Este método de ensayo se basa en la penetración de un indentador tipo A que se somete a una carga a través de una palanca de presión. Cuanto más grande es la dureza del material a ensayar, menor la profundidad de penetración. (NTC 467, 2006)

3.3.4 Densidad del material

Se determina la masa por unidad de volumen de la porción impermeable del material a 23 °C, siguiendo la norma NTC 907 “Plástico. Determinación del peso específico (densidad relativa) y de la densidad. método de desplazamiento”.

Se determina la masa de una probeta del plástico sólido en el aire, la probeta se sumerge después en un líquido sin tocar fondo, se determina su masa aparente en la inmersión, y se calcula su peso específico (densidad relativa), la multiplicación del peso específico con la densidad del líquido de inmersión nos da como resultado la densidad del polímero. (NTC 907, 1996)

3.3.5 Absorción de Agua

La absorción de agua del material se realizó siguiendo las condiciones del procedimiento 7.1 de la norma NTC 1772 “Plásticos. Absorción de agua” establece un método para determinar la tasa relativa de absorción de agua de los plásticos cuando éstos se someten a inmersión.

Tabla 7. Procedimiento absorción de agua

PASO	DESCRIPCIÓN
Acondicionamiento	Se pesan las muestras después de estar a una temperatura de 50°C por 24 h.
Absorción	Las muestras se sumergen en agua destilada por 24 h y se pesaron pasado este tiempo.
Reacondicionamiento	Se repite el proceso de acondicionamiento para establecer la cantidad de material soluble en agua.

Este ensayo tiene dos funciones principales: primera, determinar la proporción de agua absorbida por un material, la relación entre humedad y propiedades ya que el contenido de humedad de un plástico está relacionado muy estrechamente con propiedades tales como resistencia al aislamiento eléctrico, resistencia mecánica, apariencia y dimensiones, y segunda, como un ensayo de control sobre la uniformidad del producto, con materiales no homogéneos. (NTC 1772, 1999)

3.4 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

Se calculó el índice de fluidez teniendo en cuenta la norma ASTM D1238 “Método de prueba estándar para tasas de flujo de fusión de termoplásticos por extrusión” y la norma ASTM D3364 “Método de prueba estándar para las tasas de flujo de poli (cloruro de vinilo) con implicaciones estructurales moleculares” para así determinar la tasa de extrusión usando un plastómetro marca Tinius Olsen modelo MP600 bajo condiciones de temperatura y carga específicas para el material a tratar.

Tabla 8. Condiciones Índice de fluidez

Temperatura	$175 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Carga total	$10016 \pm 1 \text{ g}$
Presión	$200 \pm 0,1 \text{ psi}$

El ensayo comienza tapando el orificio de salida del material, se deja calentar 6 minutos seguido se carga el plastómetro, cuando se encuentre cargado se coloca el pistón y se agrega la carga para ejercer la presión necesaria todo esto en un tiempo máximo de un minuto, se realizan cortes cada 10 segundos hasta que ya no haya flujo del material, se pesan y se registran los resultados para calcular el índice de flujo del material. (ASTM D1238, 2013)

3.5 TEMPERATURA DE ABLANDAMIENTO VICAT

Se determinó la temperatura de ablandamiento siguiendo los parámetros de la norma ASTM D1525 “Método de prueba estándar para la temperatura de reblandecimiento vicat de plásticos” este método de prueba se utiliza para materiales termoplásticos y se refiere a la temperatura a la cual ocurre la penetración de una aguja específica la profundidad de 1 mm a unas condiciones de carga y rata de calentamiento según el material, para el PVC se establece que las condiciones son:

Tabla 9. Condiciones temperatura Vicat

Carga (N)	$10 \pm 0,2$
Peso (g)	1020 ± 1
Rata de calentamiento (C/h)	$120 \pm 10^{\circ}$

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA.

Se caracterizó la goma de mascar a través de FTIR con el fin de encontrar los movimientos asociados a sus moléculas. La goma al ser una mezcla de varios componentes muestra muchos picos a diferentes niveles lo que dificulta su comparación con espectros patrón de un material similar. Se suma a esto la falta de literatura o estudios asociados a la goma de mascar lo cual aumenta la dificultad para su identificación. Por lo tanto se recurrió al software especializado KnowItAll® Vibrational Spectroscopy (Bio-Rad's Laboratories Inc, 2018) el cual contiene una base de datos que incluye más de 265000 espectros FTIR entre compuestos puros y una amplia gama de productos comerciales ideal para la interpretación, identificación, verificación y clasificación de espectros; el software mencionado permite bajo un algoritmo realizar mezclas de espectros, hacer la deconvolución de cada componente y compararlo con el espectro de estudio en este caso la goma de mascar.

4.2 EXTRACCIÓN COMPONENTES SOLUBLES.

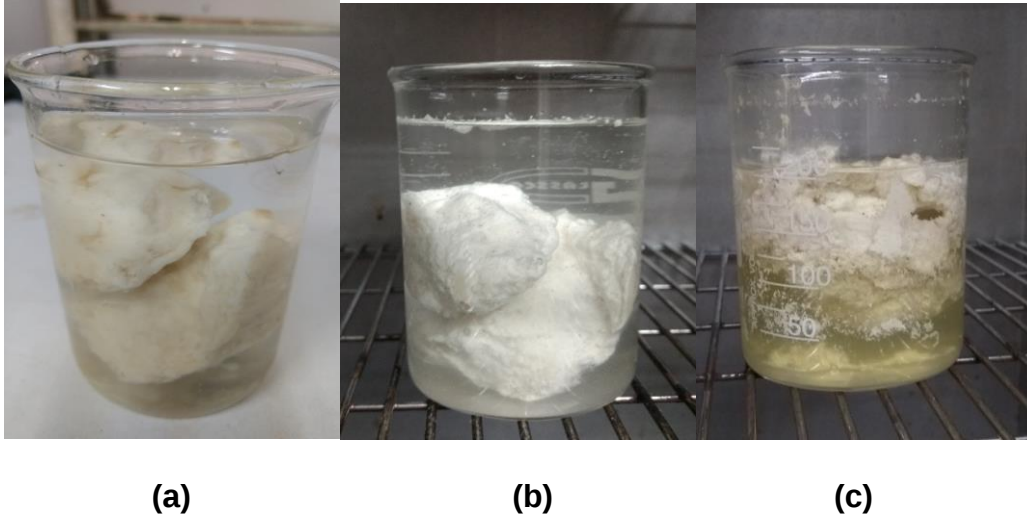
Con el fin de extraer los materiales solubles presentes en la goma de mascar se simuló el proceso de masticación que ocurre en la boca, la masticación depende directamente la extensa acción mecánica que se pueda realizar, del tiempo en que se ejerza esta acción y de la cantidad de líquido presente en el proceso.

Los materiales solubles que están presentes en la goma de mascar son azúcares, colorantes, materia orgánica, entre otros. Estos se extrajeron siguiendo una metodología modificada tomando como referencia lo hecho por Anna Louise Bullus y Fujii en estos estudios ambos autores toman como disolvente de azúcares, colorantes y materiales solubles agua con temperatura. Teniendo en cuenta esto se determinó una metodología para realizar la extracción y adecuación de la goma de mascar.

1. Se pesó la goma de mascar y se depositó en un beaker.
2. Se agregó agua hasta cubrir toda la goma de mascar.
3. El beaker con goma de mascar y agua se introduce en un horno de resistencias a una temperatura de 125°C por una hora, Después de pasar el tiempo se ve como hay pérdida de colorantes y separación definida de fases entre el agua y la goma de mascar como se muestra en la Figura 11.
4. Se procede a realizar una acción de amasado bajo rodillo, para simular la acción de masticación.
5. Se deposita nuevamente en el beaker y se repite el proceso anterior 4 veces.

6. Separadas la fase sólida (Goma extraída) resultante se dejó secar al aire.

Figura 9. (a) Goma inicial en agua, (b) Pérdida de color y (c) Separación de fases goma extraída y azúcar.

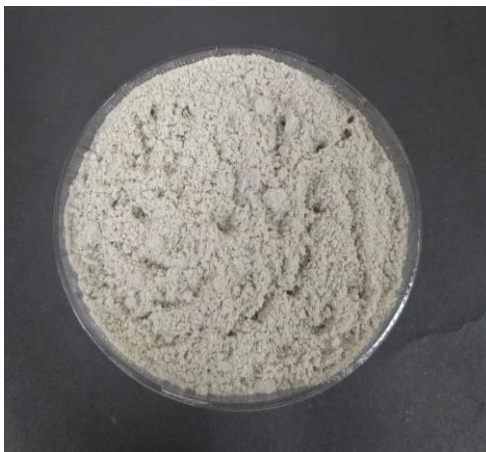


4.3 ELABORACIÓN DE PREMEZCLA.

Anna bullus fundadora de Gumdrops Ltd. la primera compañía en el mundo en reciclar y procesar chicle posconsumo en una gama de nuevos compuestos revela que, mezclando la goma de mascar con un relleno como minerales finamente divididos o en polvo, tales como arcillas, sílices, carbonatos, sulfatos, óxidos, hidróxidos y silicatos de metales, permite tener una goma de mascar finamente dividida e inelástica lista para mezclar con otro material.

Teniendo en cuenta lo realizado por Anna Louise Bullus se añadió a la goma extraída talco industrial (silicato de magnesio) en una proporción 1:4. La mezcla se realizó en un agitador mecánico por 3 minutos a temperatura ambiente teniendo como resultado un componente en polvo como se observa en la figura 15, el polvo obtenido se denominó premezcla.

Figura 10. Premezcla, Goma/Talco.



4.4 ELABORACIÓN DE MEZCLAS Y PROBETAS.

Se elaboraron dos tipos mezclas PVC/Goma Extraída y PVC/Premezcla, variando el porcentaje de goma extraída y premezcla en proporciones desde 0% hasta 100%; además se adiciono plastificante (DOP) con una proporción del 50% con respecto al PVC, se pueden ver los componentes de cada mezcla en las tablas 11 y 12.

Las mezclas se realizaron usando un agitador mecánico General Electric de 2400 RPM por un tiempo 10 min alcanzando una temperatura de 80°C, tiempo y temperatura suficiente para obtener una mezcla homogénea que se depositó en un molde tipo hueso para pruebas de tensión. El molde se introdujo en una prensa hidráulica de platos calientes CARVER HYDRAULIC UNIT MODELO 3925 a una temperatura de 170°C y a una presión de 2000 psi por 10 minutos. Cuando se alcanza la temperatura, una vez transcurrido el tiempo, se enfrían las placas a una rata de 15 °C/min, se desmolda y se obtiene las probetas para su posterior ensayo.

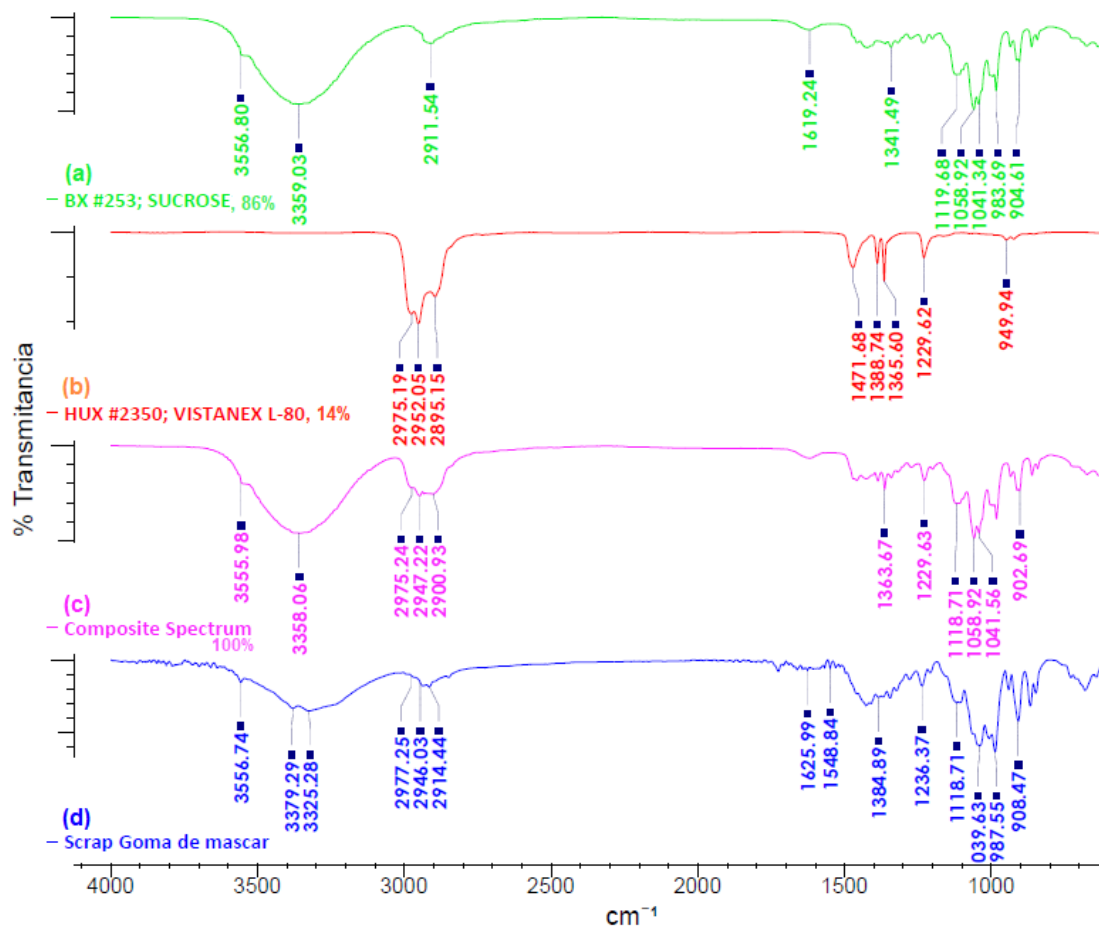
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 ANÁLISIS FTIR GOMA DE MASCAR.

Al analizar el espectro FTIR de la goma de mascar en el software mencionado se buscaron posibles mezclas entre endulzantes principalmente sacarosa y materiales usados para la producción de goma base, el software generó un espectro FTIR (Figura 11-C), con 90.12% de similitud al espectro de la goma de mascar (Figura 11-D), el espectro del software se generó a partir de la mezcla del espectro de la sacarosa (Figura 11-a) con un material comercial llamado Vistanex L-80 (Figura 11-b), el cual en su base es un Polisobutileno de grado comestible (National Institute of Industrial Research Board., 2010); la proporción de la mezcla simulada establece en su composición un 86% de sacarosa y 14% del material de goma base, Vistanex L-80.

El resultado obtenido en el software se acopla a lo descrito por Valduga y Lazzari que establece la composición de la goma de mascar es entre 20-30% de goma base y 80-70% de azúcares, la diferencia teórica y la del software se atribuye a que el software solo está teniendo en cuenta los materiales principales de la goma que son el endulzante y el elastómero usado en la producción de la goma base, sin tener en cuenta otros ingredientes como lo son ceras, colorantes, plastificante entre otros; el material elastomérico encontrado en el software corresponde con lo expresado por Tisdale y Wilkins donde el poliisobutileno es el principal material usado en la producción de la parte insoluble de la goma de mascar.

Figura 11. FTIR (a) Sacarosa, (b) Vistanex, (c) Compuesto generado y (d) Scrap Goma de Mascar.



Fuente: Elaboración propia usando el software KnowItAll® Vibrational Spectroscopy.

El espectro generado a partir de los dos materiales generó picos que al ser comparados con los picos de la goma de mascar son de total similitud, los picos más relevantes se clasificaron e identificaron en la tabla siguiendo lo reportado por el autor Brizuela en un análisis vibracional de la sacarosa.

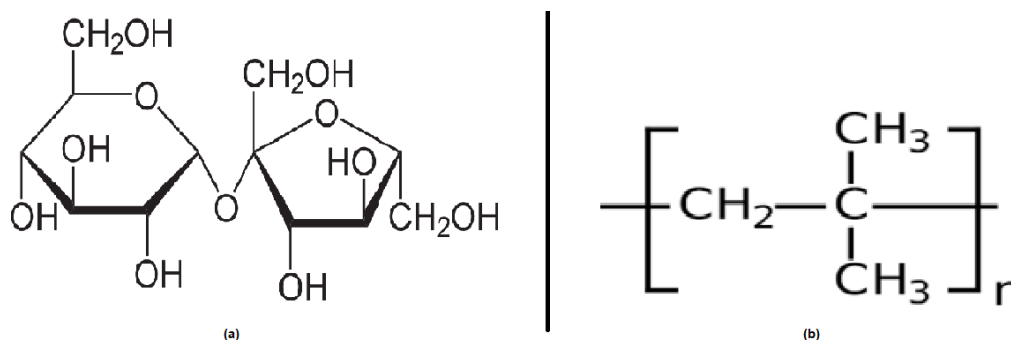
Tabla 10. Longitud de onda, goma de mascar.

Pico (cm^{-1})	Movimiento	Asociación
3556, 3379, 3325	Estiramiento OH	Sacarosa.
2977, 2946	Estiramiento Antisimétrico CH_3	Vistanex.
2914	Estiramiento CH	Sacarosa.
1548 a 1384	Tijereteo CH_2	Vistanex principalmente, sacarosa.
987, 908	Torsión CH_2	Sacarosa principalmente, Vistanex.
1236, 1118, 1039	Estiramiento CO	Sacarosa.

Fuente: Brizuela *et al.*, 2012

En la tabla 10 se reportó que picos de la sacarosa y del Vistanex se sobreponen debido a la presencia del enlace $-\text{CH}_2$ en ambos materiales como de observa en la figura 12.

Figura 12. Presencia $-\text{CH}_2$ en (a) Sacarosa y (b) Poliisobutileno.

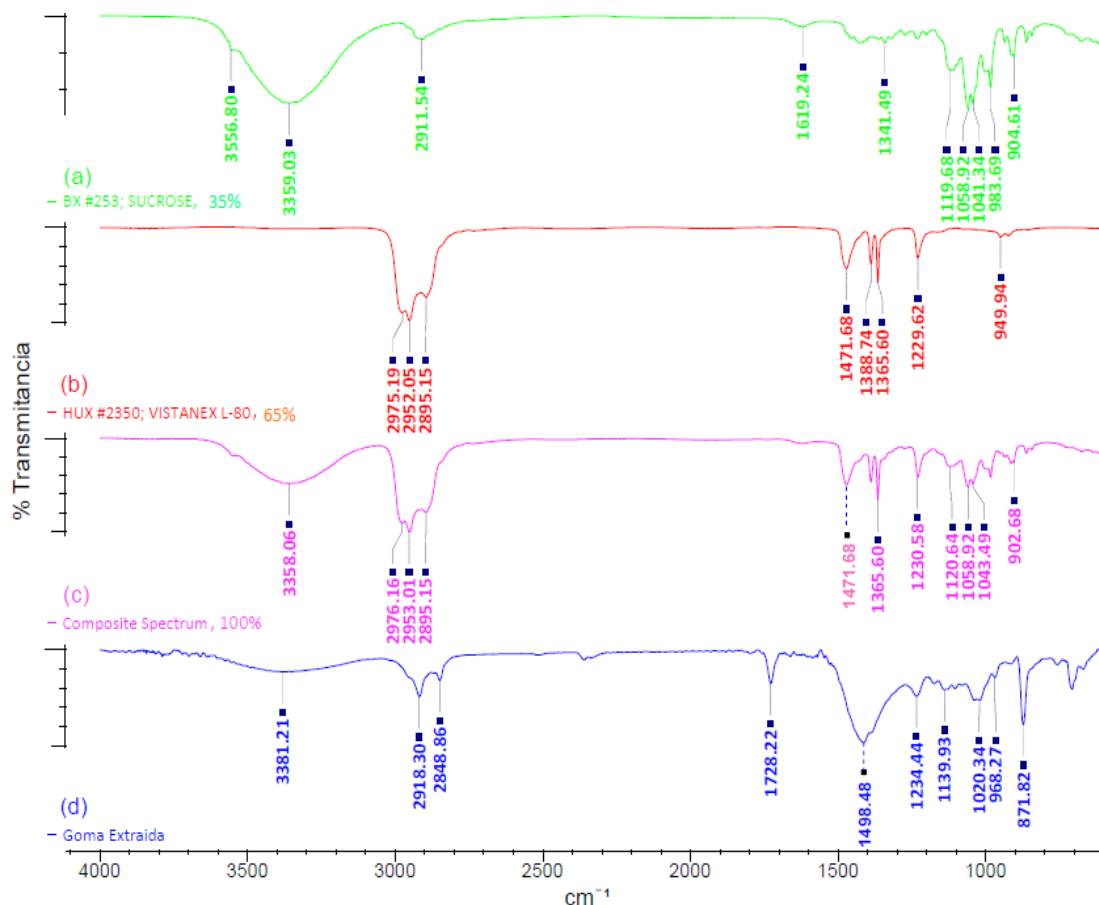


Fuente: Elaboración propia basado en lo reportado por Brizuela, 2012.

5.2 ANÁLISIS FTIR GOMA DE MASCAR EXTRAÍDA.

Con el fin de confirmar la extracción del azúcar y los demás elementos solubles de la goma de mascar se realizó un análisis por FTIR el cual se comparó con la mezcla generada usando el software KnowItAll® Vibrational Spectroscopy. Los espectros generados se observan en la Figura 13.

Figura 13. FTIR (a) Sacarosa, (b) Vistanex, (c) Compuesto generado y (d) Goma Extraída.

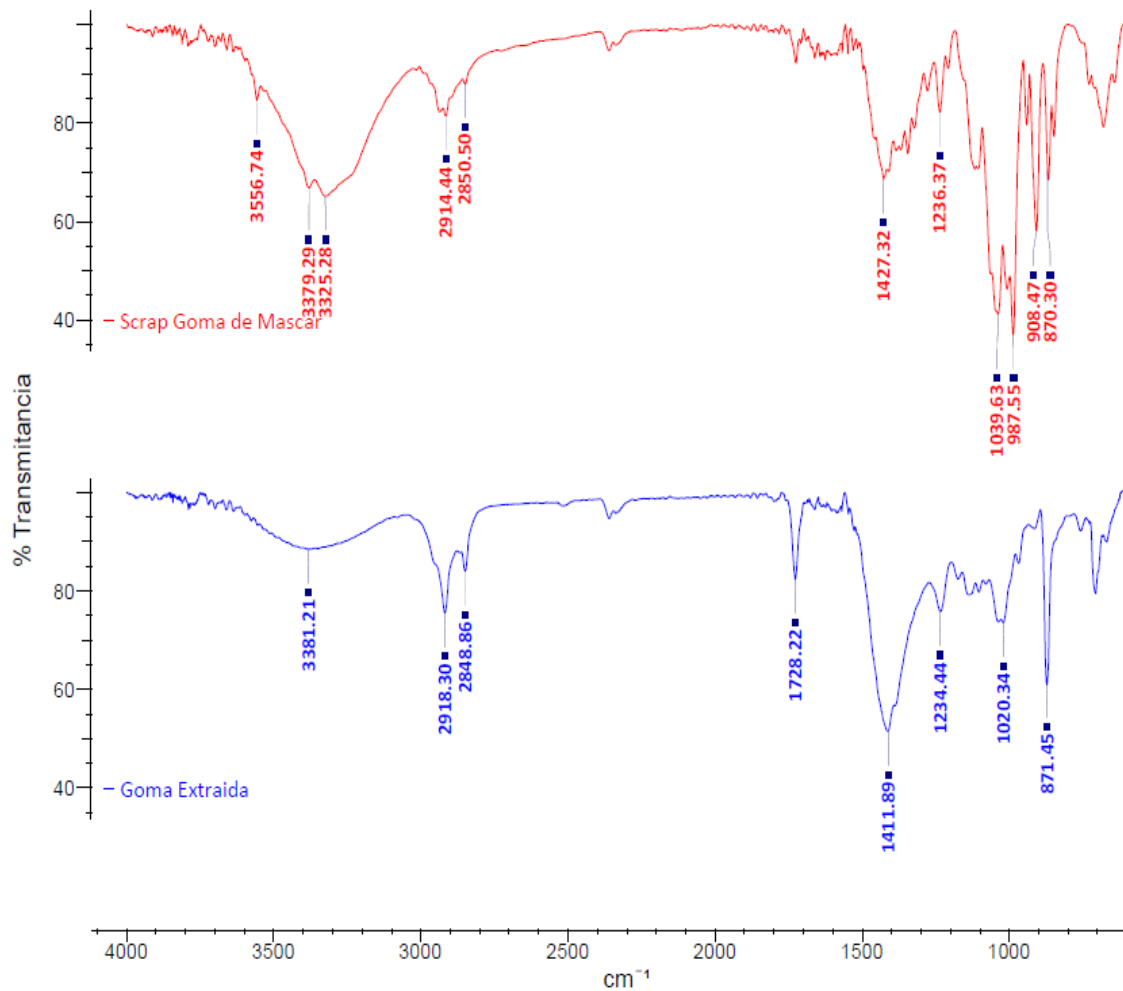


Fuente: Elaboración propia usando el software KnowItAll® Vibrational Spectroscopy.

El resultado del análisis en el software generó una variación de composición de la goma extraída respecto a la goma de mascar inicial, ahora se tiene que la goma después de la extracción posee 65% de Vistanex L-80 y un 35% de Sacarosa esto comprueba que hubo extracción pues el contenido de sacarosa disminuyó de 86% en la goma inicial a 35% según lo simulado por el software; cabe resaltar que el espectro simulado en el software posee una similitud con el de la goma extraída del 92,34%.

También se pudo comprobar que hubo extracción de componentes solubles al comparar los espectros FTIR de la goma de mascar inicial con la goma extraída. En la Figura 14, se observa que ambos espectros tienen picos cercanos asociados a las mismas vibraciones moleculares interpretados en la tabla 10, sin embargo, se observan cambios principalmente en la disminución de intensidad de transmitancia del pico 3381 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo -OH , presente únicamente en la estructura molecular de la sacarosa. La disminución de la transmitancia en este pico se asocia directamente a la pérdida de este grupo en el material lo que a su vez supone que hubo extracción de sacarosa de la goma de mascar.

Figura 14. FTIR (a) Scrap Goma de mascar y (b) Goma Extraída.



Fuente: Elaboración propia usando el software KnowItAll® Vibrational Spectroscopy.

El agua que se usó en el proceso fue guardada para comprobar que esta posee alto contenido de azúcar y poder reutilizarla en otros campos de trabajo de la empresa Biologística como lo es en aplicaciones como endulzante para concentrado animal; se procesó evaporando el agua y obteniendo un almíbar como lo muestra la figura 15.

Figura 15. Recuperación azúcar extraída.



5.3 MEZCLA PVC / GOMA DE MASCAR Y MEZCLA PVC/PREMEZCLA.

Con la finalidad de efectuar un barrido completo y estudiar el comportamiento del PVC con la adición de goma de mascar y la adición de premezcla se realizaron las siguientes mezclas tal como se muestra en las tablas 11 y 12 respectivamente.

Tabla 11. Composiciones PVC/Goma de mascar(G)

MEZCLA	DOP(g)	PVC (%)	PVC(g)	G (%)	G(g)
PVC	35	100	70	-----	----
G2	31,5	90	63	10	7
G3	28	80	56	20	14
G4	24,5	70	49	30	21
G5	21	60	42	40	28
G6	17,5	50	35	50	35
G7	14	40	28	60	42
G8	10,5	30	21	70	49
G9	7	20	14	80	56
G10	3,5	10	7	90	63

Tabla 12. Composiciones PVC/Premezcla (PM)

MEZCLA	DOP(g)	PVC (%)	PVC(g)	PM (%)	PM(g)
PVC	35	100	70	-----	----
P2	31,5	90	63	10	7
P3	28	80	56	20	14
P4	24,5	70	49	30	21
P5	21	60	42	40	28
P6	17,5	50	35	50	35
P7	14	40	28	60	42
P8	10,5	30	21	70	49
P9	7	20	14	80	56
P10	3,5	10	7	90	63

Después de realizar cada una de las mezclas, se observó que las mezclas solo fueron homogéneas y moldeables hasta el 40% tanto de goma de mascar (G5) como de premezcla (P5), al superar este 40% se tenía una proporción alta de material reemplazante (GM o PM) lo cual dificultó la mezcla uniforme y por ende en el moldeo por compresión la probeta obtenida no fluyó uniformemente e incluso no mantuvo su forma después del enfriamiento. Las probetas con porcentajes menores o iguales a 40%, tanto de goma mascar como de premezcla, fueron sometidas a todas las caracterizaciones pertinentes para evaluar su comportamiento y posible aplicación como suela de calzado.

5.3.1 Resistencia a la tensión

Se evaluó la resistencia a la tensión y porcentaje de elongación que tiene las diferentes mezclas de PVC/GM y las mezclas PVC/PM, los resultados se consignan en la tabla 13.

Tabla 13. Resistencia a la tensión

Mezcla	% GM	%PM	Resistencia (Mpa) $\pm 0,01$	Elongación % $\pm 0,1$
PVC	0	-	17,29	270,3
G2	10	-	15,94	247,3
G3	20	-	15,12	118,1
G4	30	-	14,7	53,5
G5	40	-	12,23	21,2
P2	-	10	15,29	250,7
P3	-	20	12,581	202,7
P4	-	30	10,523	140,19
P5	-	40	8,286	69,38

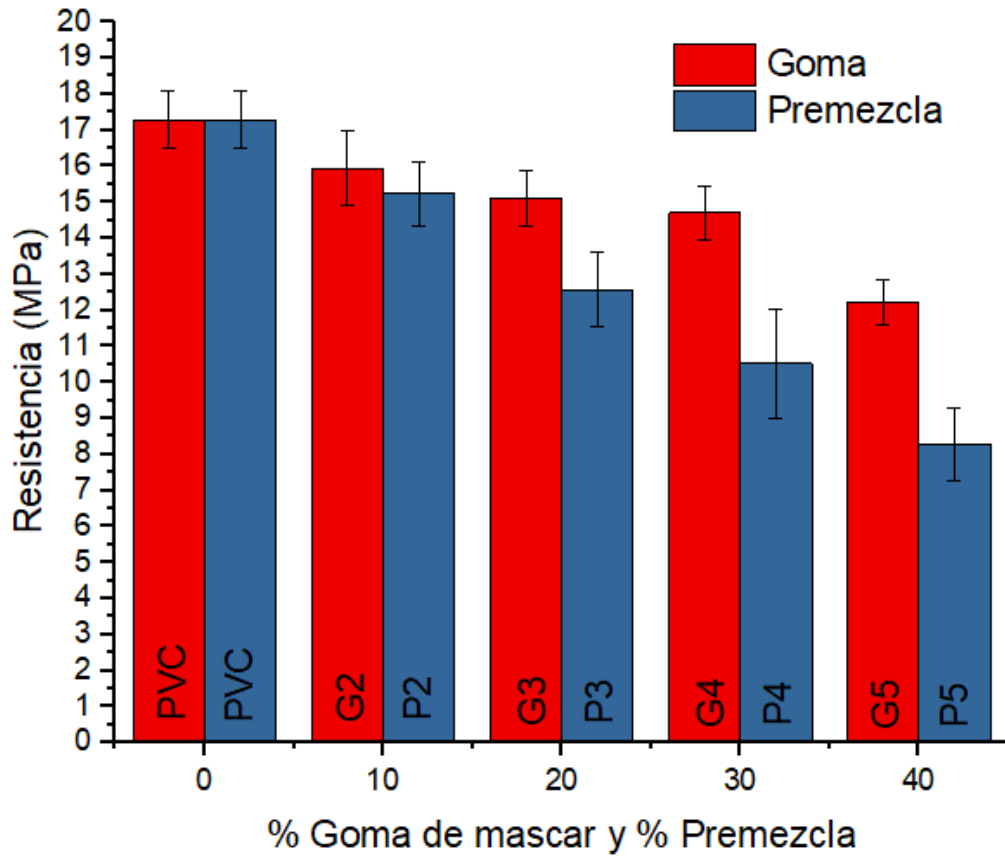
Como estudio patrón se midió la resistencia a la tensión del PVC 100% puro el cual registró un valor de 17,29 MPa, al comenzar la adición ya sea de Goma de mascar (GM) o de premezcla (PM) se notó un comportamiento similar de disminución para ambos.

Este comportamiento se puede explicar bajo el concepto de sinergia de dos materiales en sus propiedades, los materiales de la mezcla por separado se comportan de la siguiente forma:

- El PVC por sí solo es flexible y tiene mayor resistencia a la tensión.
- La Goma Extraída presenta una resistencia a la tensión muy baja pero una alta elongación ante esfuerzos bajos.
- La Premezcla, al ser una mezcla entre la goma y el talco se presenta en forma de polvo siendo clasificada como una carga.

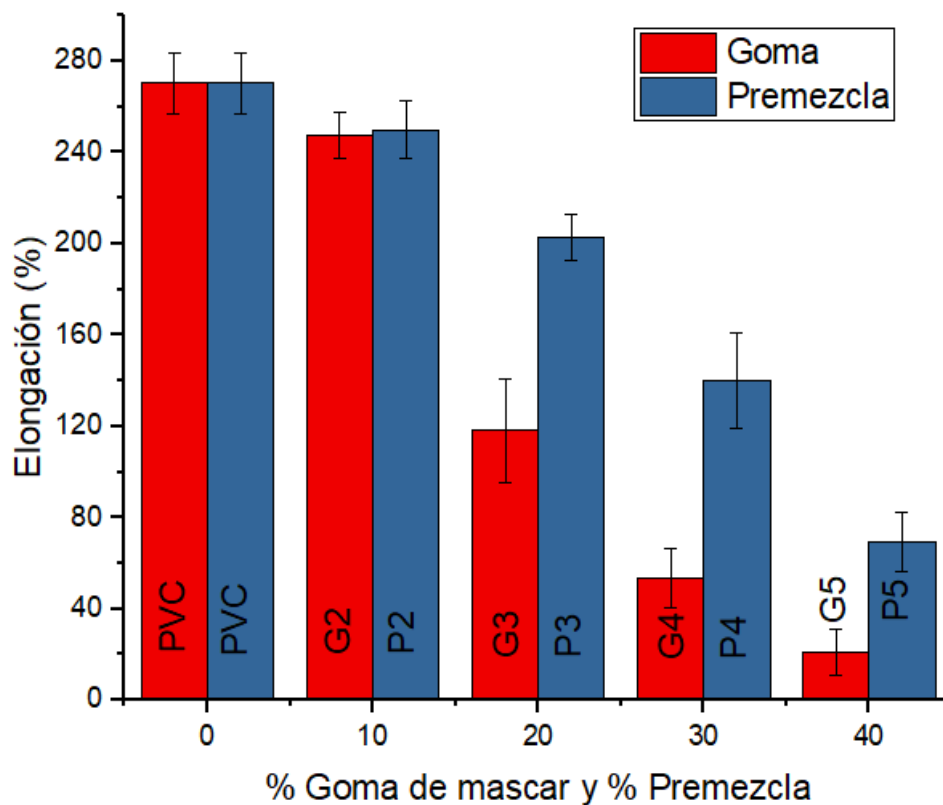
Con los comportamientos de cada material por separado se puede confirmar el comportamiento observado en la tabla 13 donde en la mezcla ya sea de PVC/GM o PVC/PM la resistencia a la tensión y su elongación disminuye conforme aumenta el contenido de material añadido; la diferencia entre las mezclas radica en que cuando se adiciona Premezcla la velocidad con que disminuye la resistencia a la tensión es mayor (Figura 16) debido a que en esta mezcla hay presencia de talco (silicato de magnesio) un material mineral, el cual se comporta como un carga y provee al material de mayor rigidez haciendo que este, ante un menor esfuerzo, fracture antes que deformarse.

Figura 16. Resistencia a la Tensión Mezclas PVC/GM y PVC/PM



La presencia de material reemplazante (GM o PM) en la matriz de PVC logra generar una obstaculización en el movimiento libre de las cadenas desencadenando la disminución de elongación del material antes de su falla; la disminución es más notoria en la mezcla PVC/GM (Figura 17) debido a que el tamaño de partícula de goma es mayor que el de premezcla, esta diferencia de tamaño hace que el movimiento de las cadenas sea más detenido y por ende presente menor elongación al momento de la fractura.

Figura 17. Elongación máxima Mezclas PVC/GM y PVC/PM



5.3.2 Resistencia a la abrasión

Se determinó la resistencia a la abrasión como la pérdida volumétrica de material donde se considera que, a menor pérdida, mayor es la resistencia a la abrasión. Otro indicador es el índice de resistencia a la abrasión en función de una goma patrón. Los resultados se consignan en la Tabla14.

Tabla 14. Resistencia a la abrasión

Mezcla	%GM	%PM	Pérdida abrasión (mm ³) ±0,001	Índice de resistencia a la abrasión (%) ±0,001
PVC	0	-	134,835	109,895
G2	10	-	142,211	106,306
G3	20	-	148,876	99,290
G4	30	-	158,239	93,674
G5	40	-	174,063	86,765
P2	-	10	146,349	101,393

Tabla 14. (Continuación)

P3	-	20	177,254	83,259
P4	-	30	200,444	73,746
P5	-	40	236,596	62,489

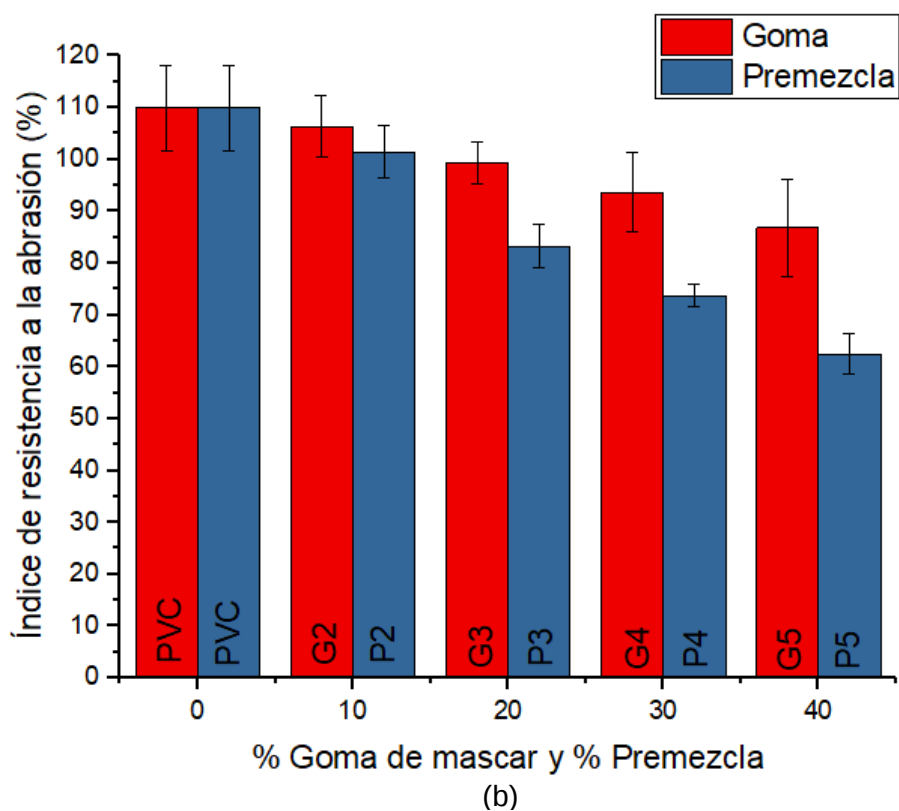
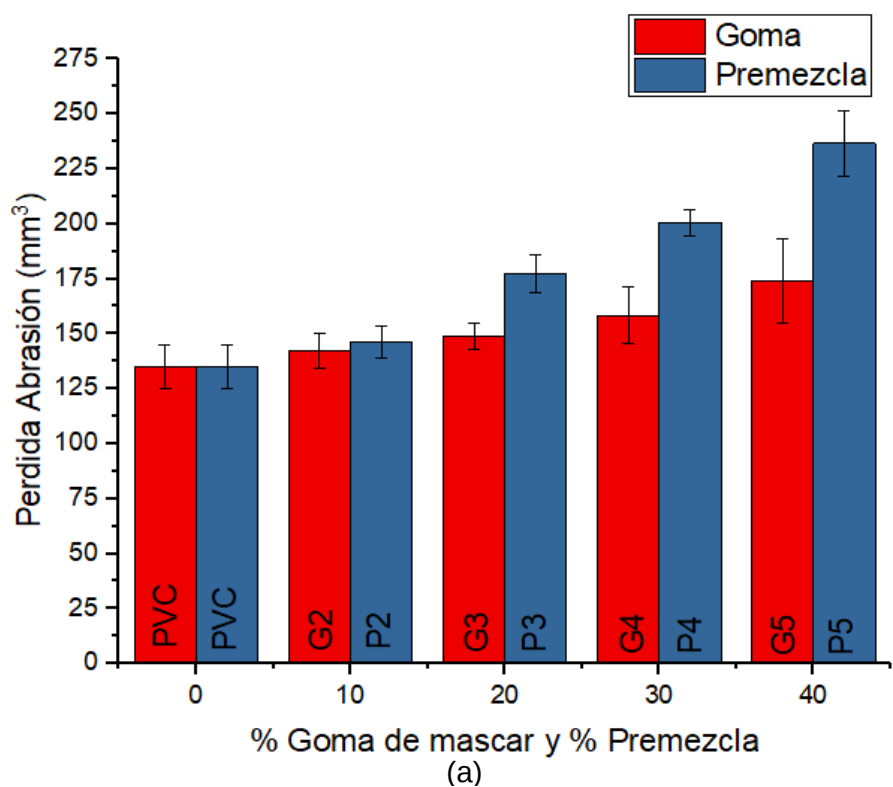
Se pueden observar tanto en la tabla 14 como en la figura 18 que hay una disminución a la resistencia a la abrasión con el aumento del contenido de goma de mascar o premezcla obteniendo valores para PVC/GM entre 134 a 200 mm^3 y para PVC/PM entre 146 a 236 mm^3 ; se observa que para mezcla PVC/PM la resistencia a la abrasión disminuye en mayor proporción respecto a la mezcla PVC/GM; el índice de resistencia a la abrasión es directamente proporcional a la resistencia a la abrasión por ende presenta el mismo comportamiento.

Lo descrito anteriormente se explica teniendo en cuenta el comportamiento del material polimérico ante los efectos de la abrasión, se generan dos modos de deformación donde en el primero, la rugosidad del rodillo arrastra el material deformado hacia adelante y a los lados de la misma, sin que haya arranque de material (Ojados Sanchez, 2013), este modo se observa en las mezclas con bajo contenido de material reemplazante que poseen una dureza mas baja y una elasticidad más alta, lo que favorece a que el material logre deformarse sin que se presente un arranque del mismo. Esto se traduce en que a menor contenido de material reemplazante mayor resistencia a la abrasión se obtuvo.

En el segundo modo de deformación por abrasión se produce eliminación de material en forma de virutas (Ojados Sanchez, 2013), en este caso el material presenta baja deformación ante esfuerzos lo cual es característico de mezclas con alto contenido de material reemplazante.

En general se obtuvo que al aumentar el contenido de material reemplazante se disminuyo la elasticidad, lo cual repercutió directamente en el aumento de la dureza y este a su vez genero una disminución en la resistencia a la abrasión de las mezclas realizadas.

Figura 18. (a) Pérdida por abrasión (mm³) y (b) Índice de resistencia a la abrasión



5.3.3 Dureza

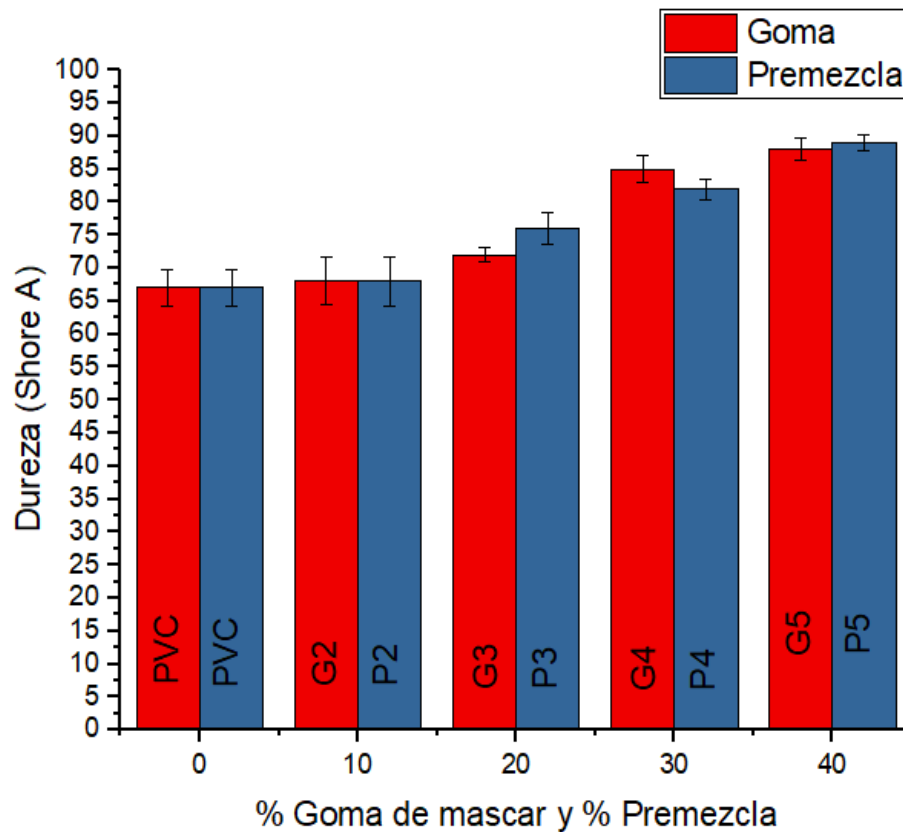
A través del durómetro Shore con el indentador tipo A se determinó la dureza para cada mezcla, tal como se registra en la tabla 15.

Tabla 15. Dureza Shore A

Mezcla	%GM	%PM	Dureza (Shore A) ± 1
PVC	0	-	67
G2	10	-	68
G3	20	-	72
G4	30	-	85
G5	40	-	88
P2	-	10	68
P3	-	20	76
P4	-	30	82
P5	-	40	89

En la figura 19 se puede observar la tendencia de aumentar la dureza en las mezclas mientras se va aumentando el porcentaje de goma de mascar o premezcla; esto es lo esperado pues la dureza es la reacción elástica del material cuando intentamos penetrarlo con el indentador y como se observa en la figura 17 a mayor contenido de material reemplazante la elongación del material disminuye, es decir se tiene un material menos elástico lo cual repercute en un material con mayor dureza.

Figura 19. Dureza (Shore A)

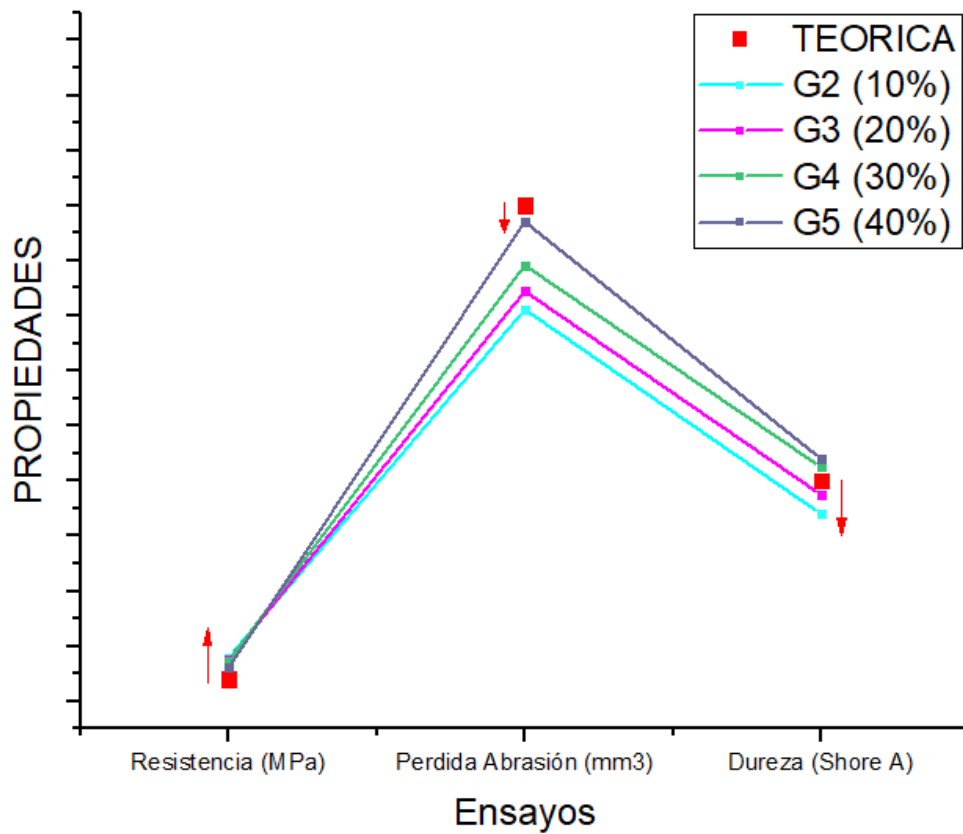


5.4 MEZCLA MÁS APROPIADA

Los resultados de resistencia a la tensión, dureza y resistencia a la abrasión de cada una de las mezclas se compararon con lo establecido en la norma NTC 2038 “Calzado de calle. Requisitos y métodos de ensayo” específicamente con los requisitos que debe cumplir un material para ser usado como suela en un calzado masculino (Tabla 3); se realizó una comparación con la norma para cada una de las mezclas PVC/GM y PVC/PM.

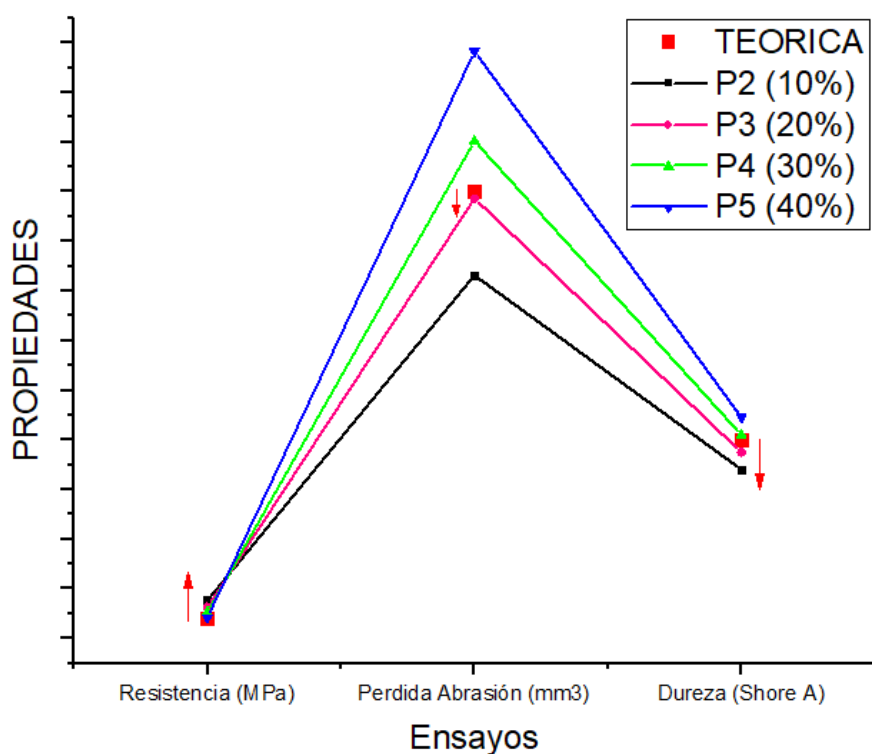
A continuación, se pueden observar dos gráficas referentes a la mezcla PVC/GM (Figura 20) y PVC/PM (Figura 21) en ambas gráficas se tiene las propiedades mínimas que debe tener una suela representado por un cuadro rojo y una flecha que indica si la mezcla debe tener un valor mayor o inferior según corresponda la propiedad; se clasificará como mezcla más apropiada aquella que cumpla los tres requisitos tensión, abrasión y dureza.

Figura 20. Clasificación mezclas más apropiadas para PVC/GM.



La mezcla PVC/GM cumple con los requisitos tanto de tensión como de abrasión establecidos por la norma. Sin embargo, en el criterio de dureza se observa que las mezclas G5 y G4 superan el valor máximo permitido de 80 shore A por lo cual son descartadas para esta aplicación. De acuerdo con esto la mezcla más apropiada de PVC con goma de mascar corresponde a las mezclas G2 y G3 las cuales poseen un 10% y 20 % respectivamente de goma de mascar como material reemplazante.

Figura 21. Clasificación mezclas más apropiadas para PVC/PM.



En el caso de la mezcla PVC/PM el panorama cambia pues, aunque todas las mezclas tenían resistencia a la tensión por encima del mínimo las mezclas P4 y P5 se descartaron por presentar una pérdida de volumen (mm^3) mayor en el ensayo de abrasión lo que demuestra menor resistencia a la abrasión, también presentaron mayores durezas respecto a la establecida por norma; las mezclas con 10% (P2) y 20% (P3) de premezcla fueron seleccionadas como las mezclas apropiadas.

En la tabla 16 se consignan los valores de las propiedades para las mezclas PVC/GM y PVC/PM.

Tabla 16. Propiedades Mezclas más apropiadas.

Mezcla	Resistencia a la tensión (MPa)	Resistencia a la abrasión (mm^3)	Dureza (Shore A)
G2	15,94	142,211	68
G3	15,12	148,876	75
P2	15,29	146,349	68
P3	12,581	177,254	75

5.5 CARACTERIZACIÓN Y TRANSFORMACIÓN DE LA MEZCLA MAS APROPIADA.

Con el fin de obtener propiedades relacionadas a la transformación del material se realizaron las siguientes caracterizaciones a las mezclas más apropiadas.

5.5.1 Índice de fluidez (MFI)

Se calculó el índice de fluidez (MFI) con el fin de obtener el flujo de material en g por un tiempo de 10 minutos bajo las condiciones expuestas en la tabla 8, este flujo indica inversamente la variación de la viscosidad de las diferentes mezclas óptimas a bajas velocidades de corte. Los resultados se observan en la Tabla 17.

Tabla 17. Índice de fluidez

MEZCLA	Índice de Fluidez, MFI (g/10min)
PVC	88,549
G2	--
G3	--
P2	62,109
P3	42,373

En la realización del ensayo para la mezcla PVC/GM, específicamente para las mezclas G2/10% y G3/20%, se obtuvo un flujo de material irregular, inconsistente y con olor a quemado, según se observa en la Figura 22-a, lo cual no permitió hacer las medidas de peso pertinentes para hallar el índice de fluidez, este comportamiento irregular puede ser atribuido a dos factores:

1. En esta mezcla se tiene PVC con Goma de mascar extraída, la goma en este estado a temperaturas altas (mayores a 50°C) fluye rápidamente y genera expansión en su volumen, al estar presente junto con el PVC pudo ocasionar estas irregularidades.
2. En el proceso de extracción de azúcar esta no fue extraída al 100%, lo que generó que la mezcla que estaba dentro del barril del plastómetro durante el tiempo de calentamiento aproximadamente 6 minutos a la temperatura de 170 °C se quemó rápidamente generando las inconsistencias de flujo en la salida del plastómetro.

La mezcla PVC/PM a la carga de 10,16 kg presentó un flujo regulado y uniforme (Figura 22-b) lo cual permitió el cálculo del índice de fluidez para cada

mezcla; la mezcla P2 presentó una disminución del MFI del 29,86% y la mezcla P3 del 52,15% ambas respecto al MFI del PVC sin material de reemplazo.

Figura 22. Extruidos mezclas (a) PVC/GM y (b) PVC/PM.

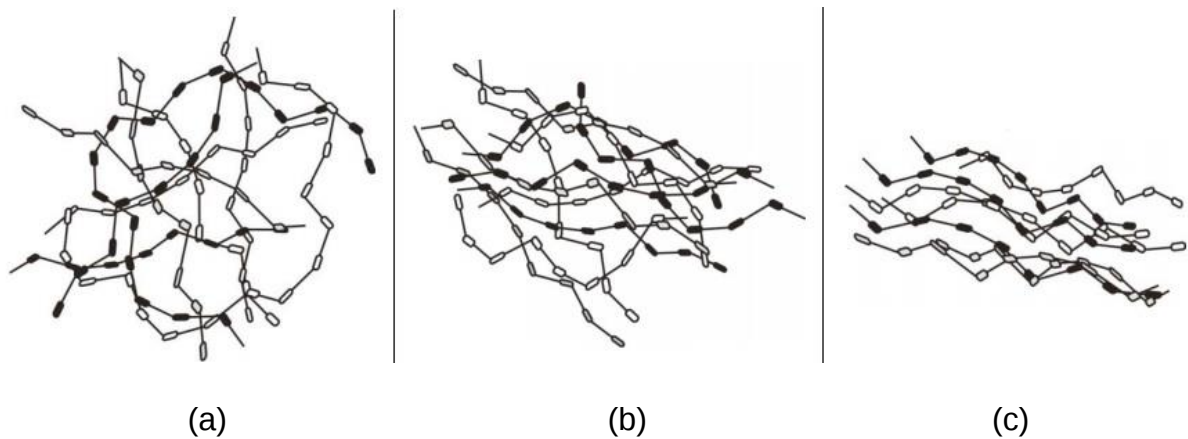


(a)

(b)

Este comportamiento se explica ya que un polímero en ausencia de cizalla y en estado fundido se encuentra en una forma aleatoria de "equilibrio", como se observa en la figura 23-a, en este caso la movilidad de las cadenas del polímero se ve afectada por la temperatura produciendo simultáneamente la desaparición y formación de interacciones entre las distintas cadenas, siendo el resultado neto nulo. Cuando comienza a actuar un esfuerzo de cizalla sobre el polímero fundido se produce una mayor destrucción de las interacciones entre las cadenas poliméricas, dando lugar a una pérdida de la estructura presente y también un desenmarañamiento y un alineamiento de las cadenas poliméricas (Figura 23-b y 23-c), que produce una mayor separación entre ellas, siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del fluido, este comportamiento describe lo ocurrido para el PVC sin ningún tipo de adición, sin embargo para las mezclas con el 10% y 20% de premezcla el desenmarañamiento y alineamiento de las cadenas se ve retrasado y obstaculizado lo cual repercute que al mismo esfuerzo de cizalla el índice de fluidez sea menor y por ende la viscosidad del polímero fundido sea mayor. (Beltran and Marcilla, 2015)

Figura 23. Polímero Fundido (a) estado de equilibrio, (b) desenmarañamiento y (c) alineación de cadenas bajo esfuerzo de cizalla.



Fuente: Beltran and Marcilla, 2015.

El comportamiento presentado en la mezcla PVC/GM hizo que esta fuera descartada para su posible transformación por inyección en una suela; Las mezclas P2 y P3 correspondientes a PVC/PM presentaron buen comportamiento de fluidez característico de materiales usados para procesos de inyección, con el fin de obtener el mayor aprovechamiento de material adicionado se escogió la mezcla P3 como mezcla final para transformarla por proceso de inyección.

5.5.2 Transformación mezcla más apropiada.

Con el fin de transformar la mezcla más apropiada en un producto terminado, se contactó con la empresa Col Huellas S.A ubicada en la Zona Industrial de ArroyoHondo la cual se dedica a la Inyección de suelas en PVC, la empresa se mostró interesada en la posibilidad de implementar un reemplazo de sus materias primas por lo cual facilitó el uso de sus máquinas para probar la viabilidad de tener un producto terminado con la mezcla P3.

Se utilizó una inyectora con una fuerza de cierre de 150 toneladas, se hizo variación de temperaturas hasta estabilizar el flujo de material en un perfil de temperatura en todo el barril de 185 °C, por cada ciclo de inyección se obtuvo un par de suelas como las mostradas en la figura 24.

Figura 24. Suelas Inyectadas mezcla P3



Como se observa en la figura 24 se obtuvo una suela con un acabado superficial muy similar a la suela del material original, la diferencia apreciable fue la opacidad y cambio de color la mezcla PVC/PM; las suelas obtenidas se llevaron al laboratorio donde se le realizaron pruebas adicionales para caracterizar aún más la mezcla.

5.5.3 Absorción de Agua.

Se determinó la cantidad de agua que absorbe la mezcla por medio de la norma NTC 1772 “Plásticos. absorción de agua” con el fin de apreciar en cuanto porcentaje aumenta la absorción de agua con respecto al PVC debido a que la absorción de agua implica alteración en las características del material, en general reduce la resistencia y la dureza, aumentando la tenacidad.

Teóricamente el PVC comprende una absorción de agua de 0,020 a 0,16 % (Granta, 2013) en cambio la mezcla óptima dio como resultado una absorción de agua de 0,56 a 0,68 % lo que concluye que la adicción de goma de mascar en el PVC modifica la absorción de agua, aunque no se ve afectado significativamente y sigue cumpliendo los parámetros reportados en la tabla 3 para ser utilizado como materia prima en la producción de suelas de zapatos.

5.5.4 Temperatura de reblandecimiento, Vicat

Se estudió la temperatura a la cual se dio una penetración de 1 mm en una probeta obtenida a partir de la suela inyectada, los parámetros y condiciones

de ensayo se muestran en la tabla 9; el resultado obtenido se comparó con el ensayo de vicat para el material sin ningún tipo de reemplazo (PVC).

Tabla 18. Temperatura Vicat

Material	Temperatura de Reblandecimiento, Vicat a 10 N y 120°C/h (°C)
PVC	72.1
Mezcla Óptima, P3.	66.2

Se observa que la temperatura de reblandecimiento para la mezcla óptima es inferior a la del PVC puro, sin embargo, no se encuentra muy distanciado lo cual facilita que su procesado se realice bajo las mismas condiciones y variables de la materia prima original.

La temperatura de reblandecimiento también nos brinda una caracterización para la suela en servicio, pues si la suela se encuentra a una temperatura por encima de los 66.2 °C y con la fuerza (N) que pueda ejercer el peso de una persona, esta podría deformarse o rasgarse en estas condiciones.

5.5.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las curvas de Calorimetría Diferencial de barrido (DSC) para el PVC y para mezcla óptima P3 (80PVC/20PM) se muestran en la Figura 25; ambas curvas exhibieron una disminución inicial de la línea base correspondiente a la temperatura de transición vítrea, para la curva PVC la Tg fue cercana a los -22 °C mientras que en la curva P3 la Tg se acercó a los -43 °C; la disminución de la Tg del PVC en comparación con la mezcla P3 se atribuyó a la destrucción de la regularidad de la cadena macromolecular del PVC debido a la incorporación de la PREMEZCLA como material de reemplazo.

La curva del PVC cerca a los 143 °C muestra un pico endotérmico el cual corresponde al proceso de fusión (Tm) típico del PVC, seguido a este pico se observa una transición distribuida y a los 325 °C el inicio de un pico exotérmico que corresponde al proceso de degradación térmica del material (Th) y el desprendimiento de HCl. (Migallón Jiménez, 1996)

La curva de la mezcla óptima, P3, manifiesta un primer pico endotérmico cerca a los 55 °C y este pico converge con un segundo pico centrado en los 155 °C; se observan dos picos debido a la mezcla de dos materiales, 80% PVC y 20% Premezcla, teniendo en cuenta que la premezcla es una mezcla de Talco y Goma de mascar extraída; el primer pico observado aparece a los 55°C y es

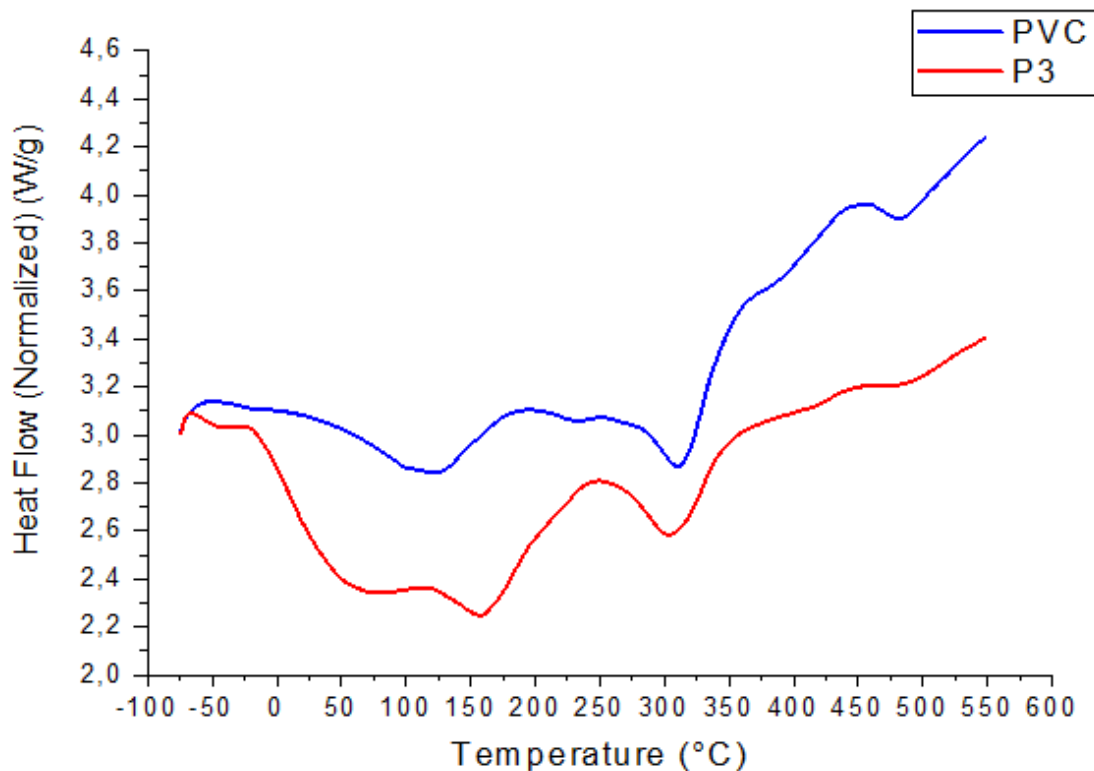
muy cercano al pico característico del Poliisobutileno que es de 42 °C la variación puede ser atribuida a la presencia del talco que actúa como un agente que imposibilita el movimiento de las cadenas y por ende requiere una mayor temperatura que aumenta la fluidez de las cadenas; el segundo pico es muy similar al presentado en la curva PVC lo cual nos permite establecer este pico como aporte del PVC en la mezcla.

Cerca a los 321 °C la curva P3 presenta el mismo comportamiento que la curva PVC se da el inicio del pico exotérmico correspondiente al proceso de degradación térmica del material (Th) y el desprendimiento de HCl. (Migallón Jiménez, 1996)

Las curvas DSC permitieron concluir lo siguiente:

- Se logró identificar las diferencias entre PVC y P3 gracias a las identificaciones de los picos endotérmicos para cada material.
- La curva P3 permitió observar y concluir que el material de reemplazo (PM) no es total miscible con el material base (PVC), pues para cada uno de los materiales se logró identificar su correspondiente pico característico por separado.

Figura 25. Curva DSC para PVC y Mezcla P3.



6. ESTUDIO TÉCNICO Y ECONÓMICO INDUSTRIAL.

Con el fin de determinar qué tan viable es la producción de suelas de zapatos se realiza un estudio técnico y económico preliminar, en el cual se analizan los componentes principales del entorno para generar una iniciativa de propuesta.

a) Recursos

Se tienen en cuenta los recursos necesarios para llevar a cabo la propuesta a nivel industrial. Esto es, tanto recursos humanos, económicos y físicos

Respecto a los recursos humanos se requiere:

- Operarios: para realizar las tareas operativas y de procesos productivos.
- Administrativos: Para realizar las tareas administrativas requeridas.
- Especialista en logística: para la coordinación de los canales de recolección y distribución.
- Especialista en recolección de residuos: Para definir y coordinar las actividades de fabricación de productos reciclados.
- Especialista en marketing: Para definir las estrategias de marketing que serán utilizadas para la difusión de la iniciativa.
- Especialista en finanzas: Para coordinar las finanzas de la iniciativa.

Desde el punto de vista físico cuando se habla de las locaciones se necesita:

- Centro de acopio: Para el acopio de la goma de mascar.
- Planta de adecuación: Para realizar la extracción y adecuación de la goma de mascar.
- Planta de producción: Para realizar el proceso de mezclado de la goma de mascar con el PVC.

b). Alianzas

Dado que la propuesta de recuperar y reutilizar la goma de mascar es novedosa e innovadora y se carece de experiencia para que pueda ser operado, resulta imprescindible la incorporación de especialistas en los temas estratégicos del proceso.

Es vital crear alianzas con empresas productoras de chicles a nivel nacional, ya que son los principales interesados en disminuir los desechos que se presentan en la producción y mostrarse también como marcas responsables y comprometidas con el medio ambiente. También resulta muy importante hacer alianzas con organizaciones ambientales con el objetivo de legitimar las acciones de la iniciativa.

c). Economía

Para determinar la viabilidad de la iniciativa, se proyectan los costos que se obtienen de la materia prima asociados para producir un 1 Kg de mezcla se presentan en la tabla 19.

Tabla 19. Costo 1 Kg de mezcla

Material	Peso (kg)	Valor (\$)
PVC	0,8	2.712
DOP	0,4	1.600
Goma de mascar	0,16	0
Talco	0,04	76
Mezcla	1	4.388

De la tabla anterior se concluye que 1 kg de mezcla saldría a un precio de \$4.388, cuando se compara con el precio que tiene la materia prima para producir las suelas de zapatos la cual tiene un valor de \$4.500 por Kg se determina que el precio de la mezcla con goma de mascar es menor y que produciendo suelas de zapatos con la incorporación de goma de mascar si hay un retribución monetaria y ambiental.

7. CONCLUSIONES

Por medio de FTIR y haciendo uso del software especializado KnowItAll® Vibrational Spectroscopy se logró caracterizar la goma de mascar y comprobar que su composición concuerda con lo reportado por varios autores; también se confirmó que después del proceso de extracción el contenido de la parte soluble disminuyó y se obtuvo principalmente el material de trabajo la goma base, Vistanex.

Al realizar mezclas con PM/PVC y GM/PVC, se obtiene mezclas homogéneas añadiendo hasta 40%, en donde se determinaron diferentes propiedades, que indican que entre más adición de premezcla o goma de mascar se obtienen mezclas más rígidas y duras.

Con las propiedades obtenidas de las mezclas se concluyó que la mezcla que cumplió con todos los requisitos de la norma NTC 2038 fue la mezcla con 20% de PM, las propiedades obtenidas fueron: Dureza de 75 Shore A, resistencia a la tensión de 12,58 Mpa y una resistencia a la abrasión de 176, 254 mm³.

La mezcla P3 se caracterizó obteniendo un índice de fluidez de 42,373 g/10min, una absorción de agua entre 0,56 a 0,68% y una temperatura de reblandecimiento de 66.2 °C, estas caracterizaciones se usaron para establecer las condiciones de transformación del material.

A partir del estudio técnico y económico superficial que se realizó se puede inferir que es viable la incorporación de scrap de goma de mascar en suelas de zapatos de PVC ya que hay una recuperación de un material de desecho y puede darse un ahorro en la materia prima (PVC) para producir suelas de zapatos.

BIBLIOGRAFÍA

Alegría, A., Gómez, D. and Colmenero, J. (2002) 'Temperature–Pressure Equivalence for the Component Segmental Dynamics of a Miscible Polymer Blend', *Macromolecules*. American Chemical Society, 35(6), pp. 2030–2035. doi: 10.1021/ma010474y.

Almarío Mayor, F. (2014) 'MATERIALES PARA CAPELLADAS Y LA PARTE SUPERIOR DEL CALZADO', *BANCO DE PATENTES SIC*, p. 98. Available at: http://www.sic.gov.co/recursos_user/documentos/boletien_capelladas.pdf (Accessed: 5 July 2018).

Anna Louise Bullus (2008) 'Composition comprising chewing gum, method for producing the same and use thereof'. London, UK.

ASTM D1238 (2013) 'ASTM D1238-13 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer'. West Conshohocken: ASTM International, p. 16.

ASTM D638 (2014) 'ASTM D638-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics'. West Conshohocken. doi: <https://doi.org/10.1520/D0638-14>.

Beltran, M. and Marcilla, A. (2015) *Notas de Clase: Tecnología de Polimeros*. Alicante, Madrid.

Bio-Rad's Laboratories Inc (2018) 'KnowItAll® Vibrational Spectroscopy'. Hercules, California. Available at: www.knowitall.com.

Brizuela, A. B. *et al.* (2012) 'A complete characterization of the vibrational spectra of sucrose', *Carbohydrate Research*, 361, pp. 212–218. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.07.009>.

Buffeteau, T. and Desbat, B. (1999) 'Attenuated total reflection Fourier transform infrared microspectroscopy: Theory and application to polymer samples', *Vibrational Spectroscopy*, 11(1), pp. 29–36. doi: [https://doi.org/10.1016/0924-2031\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0924-2031(95)00054-2).

CABALLERO REINA, C. A. (2001) *PROPUESTA DE UN PROCESO DE ELABORACION DE RESINAS DE COLOFONIA (ESTER DE GLICEROL Y ESTER DE PENTAERITIRITOL) PARA LA ELABORACION DE BASE DE GOMA DE MASCAR EN EL CENTRO "LAS GAVIOTAS"*; UNIVERSIDAD DE LA SABANA. Available at: <http://intellectum.unisabana.edu.co/bitstream/handle/10818/5074/130026.pdf?sequence=1> (Accessed: 9 April 2017).

Code of Federal Regulations (1998) *FOOD AND DRUG ADMINISTRATION DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES SUBCHAPTER, 21*.

Available at:
<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm?fr=73.1>
(Accessed: 10 April 2017).

Company Warner-Lambert and Plains, M. (1999) *Acetato de polivinilo Bubble Gum Composición de base*.

Fadini, A. L. et al. (2003) 'Influência de diferentes ingredientes na textura de balas moles produzidas com e sem goma gelana', *B. Ceppa*, 21, pp. 131–140.

Fritz, D. (2006) 'Formulation and production of chewing gum and bubble gum', *Kennedys Publications Ltd*.

Fujii, S. et al. (1998) 'Studies on the Analysis of Gum Base in Chewing Gum (I) Identification by Infrared Absorption Spectroscopy', *National Institute of Hygienic Science*, 5(6), pp. 452–458.

Garcia, J. P. and Cifuentes, A. F. (2013) *PLAN DE MERCADEO DISTRISUELAS DE COLOMBIA S.A.* Universidad EAN.

Gomez Hoyos, C. (2008) *Evaluación del curado de resinas fenólicas tipo novolaca modificadas con lignina por espectroscopia infrarroja*. Universidad Pontifica Bolivariana.

Granta (2013) 'PVC properties (Flexible, Shore A60)'. Ces EduPack 2013.

Hernández Giles, R. (1999) *Estudio experimental de los efectos de la pérdida de plastificantes sobre las propiedades mecánicas en películas de PVC*. IPN.

Hoornweg, D. and Bhada-Tata, P. (2012) 'What a Waste : A Global Review of Solid Waste Management'. World Bank, Washington, DC. Available at: <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/17388> (Accessed: 5 December 2017).

Konar, N. et al. (2016a) 'Chewing gum: Production, quality parameters and opportunities for delivering bioactive compounds', *Trends in Food Science & Technology*, 55, pp. 29–38. doi: 10.1016/j.tifs.2016.07.003.

Konar, N. et al. (2016b) 'Chewing gum: Production, quality parameters and opportunities for delivering bioactive compounds', *Trends in Food Science & Technology*, 55, pp. 29–38. doi: 10.1016/j.tifs.2016.07.003.

Krause, S. (1999) 'Polymer-polymer miscibility', *Pure & Appl. Chem.*, 58(12), pp. 1553–1560.

Lifeguards Inc. (2002) 'Non-adhesive chewing gum Composition'. London, UK.

Luengo Rico, G. (1993) *MEZCLAS DE POLÍMEROS. ESTUDIO DE SU*

COMPATIBILIDAD. Universidad Complutense Madrid.

MacKnight, W. ., Karasz, F. . and Fried, J. . (1998) *Polymer blends*, Academic Press.

Mantia, F. P. La and Nocilla, M. A. (2001) 'Thermomechanical degradation of polyisobutylene/polystyrene blends', *Polymer Degradation and Stability*, 17(4), pp. 279–286. doi: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(87\)90088-7](https://doi.org/10.1016/0141-3910(87)90088-7).

Migallón Jiménez, A. (1996) *Características de la degradación térmica de los plastisoles vinílicos*. Universidad de Alicante.

Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural and Ministerio de Comercio Industria y Turismo (2010) *Planes de Desarrollo para cuatro sectores clave de la agroindustria de Colombia, Sector Confitería, chocolatería y materias primas*. Available at: [https://www.ptp.com.co/documentos/Plan de Negocios Chocolateria.pdf](https://www.ptp.com.co/documentos/Plan%20de%20Negocios%20Chocolateria.pdf) (Accessed: 4 May 2017).

Mustafizur, R. and Brazel, C. (2004) 'The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges', *Prog. Polym*, 29, p. 1223.

National Institute of Industrial Research Board. (2010) *Gums adhesives & sealants technology: with formulae & their applications*. Asia Pacific Business Press.

NTC 1772 (1999) 'NTC 1772: Plásticos. Determinación de la absorción de agua'. Bogota: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), p. 9.

NTC 2038 (2017) 'NTC 2038: Calzado de calle. Requisitos y métodos de ensayo'. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC).

NTC 467 (2006) 'NTC 467: Propiedades del caucho determinación de dureza con durómetro'. Bogota: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), p. 28.

NTC 4811 (2000) 'NTC 4811: Caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros'. Bogota: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), p. 13.

NTC 907 (1996) 'NTC 907: Plástico. Determinación del peso específico (densidad relativa) y de la densidad. método de desplazamiento'. Bogota: Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), p. 14.

Ojados Sanchez, G. (2013) *RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA ABRASIÓN DE POLÍMEROS TÉCNICOS Y NANOCOMPOSITES*. Universidad Politecnica de Cartagena.

Potineni, R. . (2007) *Mechanisms of flavor release and perception in sugar-free chewing gum*. The Pennsylvania State University.

Ramos Carpio, M. A. (2007) *INGENIERIA DE LOS POLIMEROS*. S.A. EDICI. Madrid.

Reina, J. C. (1991) *Reglamentacion Tecnico-Sanitaria para la elaboracion, circulacion y comercializacion de caramelos, chicles, confites y golosinas*. Available at: <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/spa92782.pdf> (Accessed: 8 April 2017).

Segura, J. R. (2010) 'Procedimiento de fabricación de suela de calzado y molde para suela de calzado'.

Statham, B. (2003) *Understanding Thermoplastic Elastomers*. Shrewsbury.

Tisdale, E. and Wilkins, C. (2014) 'Method development for compositional analysis of low molecular weight poly(vinyl acetate) by matrix-assisted/laser desorption-mass spectrometry and its application to analysis of chewing gum', *Analytica Chimica Acta*, 820, pp. 92–103. doi: 10.1016/j.aca.2014.02.042.

Titow, W. V. (2012) *PVC plastics: properties, processing, and applications*. Springer Science & Business Media.

Utracki, L. A. (2002) *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht. Kluwer Academic Publishers.

Valduga, M. R. and Lazzari, R. (2012) 'Evaluation of sugar inversion in chewing gum added of sodium lactate', *Journal of Food Process Engineering*, 35, pp. 37–53.