

EVALUACIÓN DEL PORCENTAJE DE INCORPORACIÓN DEL SUBPRODUCTO  
DE CAUCHO CRUDO (FILLER) EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE LA  
BOTA DE CAUCHO EN LA EMPRESA CROYDON COLOMBIA S.A

LINA MARIA CASTRO GIL  
KAREN ADRIANA PATIÑO REYES

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERIAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUIMICA  
2019

EVALUACIÓN DEL PORCENTAJE DE INCORPORACIÓN DEL SUBPRODUCTO  
DE CAUCHO CRUDO (FILLER) EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE LA  
BOTA DE CAUCHO EN LA EMPRESA CROYDON COLOMBIA S.A

LINA MARIA CASTRO GIL  
KAREN ADRIANA PATIÑO REYES

Proyecto integral de grado para optar al título de  
INGENIERO QUÍMICO

Director  
Oscar Fabián Arias Celis  
Ingeniero químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERIAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUIMICA  
2019

Nota de aceptación

---

---

---

---

---

---

---

---

Ing. Oscar Chamarravi Guerra

---

Ing. Orlando Castiblanco Urrego

Bogotá y Agosto de 2019

## DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente Institucional y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora de desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA- PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano Facultad de Ingenierías

Dr. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

La Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docentes no son responsables por los criterios de ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores

## DEDICATORIA

A Dios por darme sabiduría, entendimiento y fortaleza para alcanzar y culminar esta etapa de mi vida.

A mi familia por su infalible amor, apoyo y sacrificio para el cumplimiento de mis sueños y metas en cada momento. A mi madre por ser mi apoyo incondicional y guía en la vida, la persona que me impulso a crecer siempre siendo dando lo mejor de mí. A mi padre por sus consejos, motivación y hacerme un mujer valiente y lista a afrontar siempre nuevos retos.

A mis hermanos por alegrarme cada uno de mis días con sus ocurrencias, por darme animo en el desarrollo de mis sueños, por ser mis confidentes y mejores amigos. A Yessica Forero, por ser mi soporte emocional, por creer en mis capacidades, por compartir tantos momentos. A Andrés Walteros por apoyarme y seguir mis sueños, por tener el empuje necesario para enfocar mis sueños. Todo este trabajo es posible gracias a ellos.

KAREN ADRIANA PATIÑO REYES

A Dios por acompañarme y cuidarme durante este importante camino, a mi Madre Doris Gil, por ser el motor de mi vida, gracias a ti culmino esta etapa tan importante, gracias por tu apoyo, tus consejos, tus sacrificios y tu amor, a mi Hermano Cesar Castro, por su paciencia, por ser una voz de aliento y por sus regaños, que muchas veces me hicieron tomar el camino correcto. A mi tío, Omar Gil, por su apoyo incondicional, por ser una figura paterna y siempre brindarme una voz de aliento.

A Martin Gutiérrez por su amor, su apoyo, sus consejos, su sabiduría a la hora de guiarme, su paciencia y toda la ayuda que me brindo durante mi periodo de estudio. A Karen Patiño, por emprender juntas la realización de este proyecto que nos otorga el título de Ingeniero Químico, gracias por hacer parte de este importante proceso. A Danilo Cano, por ser un amigo incondicional, un apoyo, por ser una voz de aliento cuando el camino se tornaba un poco difícil. A todos mis familiares y amigos que formaron parte de esta importante etapa de mi vida, MUCHA GRACIAS.

LINA MARIA CASTRO GIL

## **AGRADECIMIENTOS**

A CROYDON Colombia S.A, por abrirnos las puertas para desarrollar este proyecto de grado y confiar en nuestras capacidades.

Al ingeniero Oscar Fabián Arias Celis, por ser nuestro guía en este proceso, por poner en nosotras un voto de confianza, sus consejos, su apoyo, sus conocimientos transmitidos, por su amable y acogedor trato.

A los Ingenieros Carlos Quintero, Hever Chávez, Fredy Ramírez, Camilo Parra, Elver Figueroa, Anderson, William, que fueron parte fundamental de este proceso, nos brindaron apoyo, ayuda, por estar pendientes de cada etapa, y por hacer parte de esto.

Al personal del cuarto de control de CROYDON Colombia S.A, Gabriel, Jorge y William, al personal del laboratorio de calidad, Ingeniero Santiago Franco, Gastón Silva y Jairo Hernández, por siempre ser un apoyo, al momento de la realización de las pruebas que se realizaron.

A CROYDON Colombia S.A, por poner a nuestra disposición áreas de la planta, equipos, materias primas, personal capacitado. Gracias por su hospitalidad.

A los ingenieros docentes, José Luis Salazar y Oscar Lombana, que compartieron la labor de asesor, muchas gracias por su paciencia, conocimiento, amabilidad, comprensión y por impulsarnos a culminar este proyecto con éxito.

A nuestros maestros por brindarnos las herramientas necesarias para cumplir con el deseo de ser profesional.

## CONTENIDO

|  | pág |
|--|-----|
| INTRODUCCIÓN                                   | 24  |
| OBJETIVOS                                      | 26  |
| 1.MARCO TEÓRICO                                | 27  |
| 1.2 CLASIFICACIÓN DEL CAUCHO                   | 27  |
| 1.2.1 Caucho natural                           | 27  |
| 1.2.2 Caucho Sintético                         | 28  |
| 1.2.2.1 Polibutadieno (BR)                     | 28  |
| 1.2.2.2 Estireno-polibutadieno (SBR)           | 29  |
| 1.3 FORMULACIÓN DE CAUCHO                      | 29  |
| 1.3.1 Base elastomérica                        | 29  |
| 1.3.2 Cargas                                   | 30  |
| 1.3.2.1 Agentes reforzantes                    | 30  |
| 1.3.3. Ayudas de proceso                       | 30  |
| 1.3.3.1 Peptizantes                            | 30  |
| 1.3.3.2 Semipeptizantes                        | 30  |
| 1.3.3.3 Ablandadores                           | 31  |
| 1.3.3.4 Plastificantes                         | 31  |
| 1.3.3.5 Ácidos grasos y sales                  | 31  |
| 1.3.3.6 Lubricantes                            | 31  |
| 1.3.4 Antidegradantes                          | 31  |
| 1.3.4.1 Antioxidante                           | 32  |
| 1.3.4.2 Antiozonantes                          | 32  |
| 1.3.4.3 Ceras                                  | 32  |
| 1.3.5 Vulcanización                            | 32  |
| 1.3.6 Sistema de vulcanización                 | 33  |
| 1.3.6.1 Sistemas de vulcanizacio con azufre    | 34  |
| 1.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL CAUCHO | 35  |
| 1.4.1 Dureza                                   | 36  |
| 1.4.2 Densidad                                 | 36  |
| 1.4.3 Resistencia al desgarre o rasgadura      | 37  |
| 1.4.4 Tensión                                  | 38  |
| 1.4.5 Flexión de capellada                     | 38  |
| 1.4.6 resistencia a la flexion-fatiga          | 39  |
| 1.4.7 Elongación                               | 39  |
| 1.4.8 Resistencia a la abrasión                | 39  |
| 1.4.9 Envejecimiento                           | 40  |
| 1.4.10 Reología                                | 40  |
| 1.4.10.1 Reometría                             | 40  |
| 1.4.10.2 Tiempo de vulcanización               | 41  |

|  |    |
|--|----|
| 1.4.10.3 Efecto del tiempo de almacenamiento                           | 42 |
| 1.5 EQUIPOS  | 43 |
| 1.5.1 Banbury  | 43 |
| 1.5.2 Mezclador de cilindros   | 43 |
| 1.5.3 Calendar   | 44 |
| 1.5.4 Extrusora  | 44 |
| 1.5.5 Articulación y ensamblaje  | 46 |
| 2. DIAGNÓSTICO   | 47 |
| 2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO  | 47 |
| 2.1.2 Proceso de recuperación de filler                                | 54 |
| 2.1.3 Análisis del proceso   | 54 |
| 2.2 RESULTADOS DEL DIAGNÓSTICO   | 56 |
| 2.2.1 Reometrías del filler  | 58 |
| 2.2.2 Análisis de las Reometrías                                       | 59 |
| 3. FORMULACIONES ESTÁNDAR DE LA MEZCLA                                 | 62 |
| 3.1 VERIFICACIÓN DE MEZCLA   | 63 |
| 3.2 SELECCIÓN DE CAUCHO BASE   | 65 |
| 3.2.1 Análisis de compatibilidad                                       | 66 |
| 4 .PRE EXPERIMENTACIÓN   | 67 |
| 4.1 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN CUALITATIVA DE LAS MEZCLAS SIN VULCANIZAR | 67 |
| 4.1.1 Recolección de filler  | 67 |
| 4.1.2 Mezclado   | 68 |
| 4.1.3 Selección de mezclas   | 68 |
| 5. PROPIEDADES FÍSICAS Y MÉCANICAS                                     | 70 |
| 5.1 PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE LA SUELA                        | 70 |
| 5.1.1 Metodología  | 70 |
| 5.1.1.1 Dosificado   | 70 |
| 5.1.1.2 Mezclado   | 70 |
| 5.1.1.3 Reometría  | 70 |
| 5.1.1.4 Vulcanizado  | 71 |
| 5.1.2 Envejecimiento acelerado   | 72 |
| 5.1.3 Ensayos mecánicos  | 72 |
| 5.1.3.1 Resistencia a la abrasión.                                     | 73 |
| 5.1.2.2 Resistencia a la flexión                                       | 75 |
| 5.1.2.2 Dureza   | 76 |
| 5.1.5.4 Densidad   | 76 |
| 5.2 PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE LA CAÑA                         | 78 |
| 5.2.1 Metodología  | 78 |
| 5.2.1.1 Dosificado   | 78 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.2.1.2 Mezclado.  | 78  |
| 5.2.1.3 Reometría.   | 78  |
| 5.2.1.4 Vulcanizado  | 79  |
| 5.2.2 Ensayos  | 79  |
| 5.2.2.1 Resistencia al desgarre o rasgadura.                             | 79  |
| 5.2.2.2 Tensión y elongación   | 81  |
| 5.2.2.3 Dureza.  | 83  |
| 5.2.2.4 Densidad   | 84  |
| 5.2.2.5 Flexión de capellada   | 84  |
| <br>   |     |
| 6. ANALISIS DE RESULTADOS Y SELECCIÓN DE VARIABLES INDEPENDIENTE         | 87  |
| 6.1 ANÁLISIS Y RESULTADOS  | 87  |
| 6.1.1 Suela de la bota de caucho.  | 87  |
| 6.1.1.1 Abrasión [mm <sup>3</sup> ]                                      | 87  |
| 6.1.1.2 Flexión  | 89  |
| 6.1.1.3 Densidad [g/mL]  | 91  |
| 6.1.1.4 Dureza [Shore A]   | 92  |
| 6.1.2 Caña de la bota de caucho  | 94  |
| 6.1.2.1 Rasgadura  | 94  |
| 6.1.2.2 Tensión  | 96  |
| 6.1.2.3 Elongación   | 98  |
| 6.1.2.4 Dureza.  | 100 |
| 6.1.2.5 Densidad   | 102 |
| 6.1.2.6 Flexión  | 104 |
| <br>   |     |
| 7. DISEÑO DE EXPERIMENTOS  | 106 |
| 7.1 DISEÑO FACTORIAL CON DOS FACTORES                                    | 106 |
| 7.1.1 Anova.   | 106 |
| 7.1.1.1 Hipótesis  | 108 |
| 7.1.2 ANOVA PARA PRUEBAS MECANICAS DE LA SUELA                           | 108 |
| 7.1.2.1 Anova prueba de abrasión   | 108 |
| 7.1.2.2 Anova prueba flexión   | 112 |
| 7.1.2.3 Anova prueba dureza  | 112 |
| 7.1.2.4 Anova prueba densidad  | 113 |
| 7.2 RESUMEN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS                                   | 113 |
| <br>   |     |
| 8. FORMULACIÓN A BASE DE FILLER INCORPORACIÓN SELECCIONADA               | 115 |
| 8.1 ELABORACIÓN DE LAS BOTAS CON FORMULACIÓN SELECCIONADA.               | 115 |
| 8.1.1 Criterios de aceptación de calidad del producto                    | 118 |
| <br>   |     |
| 9. ANALISIS DE COSTOS DE LA FORMULACIÓN BASADA EN FILLER Y POLIBUTADIENO | 120 |

|   |     |
|---|-----|
| 9.1 ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN DE SUELA CON<br>BASE EN LA FORMULACIÓN ESTÁNDAR      | 120 |
| 9.2 ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN DE SUELA CON<br>BASE EN CAUCHO CRUDO Y POLIBUTADIENO | 123 |
| 9.3 DIFERENCIA DE COSTOS  | 123 |
| 10. CONCLUSIONES  | 125 |
| 11. RECOMENDACIONES   | 127 |
| BIBLIOGRAFIA  | 128 |
| ANEXOS  | 133 |

## LISTA DE TABLAS

|   | pág |
|---|-----|
| Tabla 1 Comparación de contenido 1,4 cis en diversos tipos de poliisopreno.   | 28  |
| Tabla 2 Límite de aceptación de propiedades mecánicas de la caña y suela de la bota de caucho en la empresa Croydon Colombia S.A. | 36  |
| Tabla 3. Convecciones diagrama PFD del proceso de producción de bota de caucho en Croydon Colombia S.A.                           | 49  |
| Tabla 4. Convenciones diagrama PFD del proceso de producción de calzado convencional en Croydon Colombia S.A                      | 52  |
| Tabla 5 Caucho crudo producido en la compañía de forma diaria   | 54  |
| Tabla 6. Identificación porcentaje de pérdida   | 57  |
| Tabla 7. Estudio reométrico del filler.   | 61  |
| Tabla 8. Formulación de caña  | 62  |
| Tabla 9. Formulación de suela   | 62  |
| Tabla 10. Mezclas de verificación   | 63  |
| Tabla 11. Propiedades mecánicas del caucho a selección.   | 65  |
| Tabla 12. Modificación de formulación para la suela de caucho   | 66  |
| Tabla 13. Porcentajes de filler a incorporar.   | 68  |
| Tabla 14. Comportamiento reométrico de la suela.  | 71  |
| Tabla 15. Relación entre envejecimiento acelerado y envejecimiento natural.   | 72  |
| Fuente: elaboración propia  | 74  |
| Tabla 16. Resistencia a la abrasión (mm <sup>3</sup> ) tras tiempo de envejecimiento.   | 74  |
| Tabla 17. Resistencia a la flexión [ciclos].  | 75  |
| Tabla 18. Dureza de la suela [shore A].   | 76  |
| Tabla 19. Ensayo de densidad para la suela [g/ml].  | 77  |
| Tabla 20. Comportamiento reométrico de la caña.   | 79  |
| Tabla 21. Resistencia al desgarre [N/m].  | 80  |
| Tabla 22. Resistencia a la tracción [MPa].  | 82  |
| Tabla 23. Porcentaje de elongación [%].   | 82  |
| Tabla 24. Dureza de la caña [shore A].  | 83  |
| Tabla 25. Densidad de caña [g/mL].  | 84  |
| Tabla 26. Resistencia a la flexión de capellada [Ciclos].   | 85  |
| Tabla 27. Envejecimiento acelerado suela.   | 86  |
| Tabla 28. Envejecimiento acelerado caña.  | 86  |
| Tabla 29. Cumplimiento de las formulaciones en base a caucho crudo.   | 105 |
| Tabla 30. Resumen de ecuaciones empleadas en la resolución del anova.   | 107 |
| Tabla 31. Datos para la propiedad de abrasión.  | 109 |
| Tabla 32. Suma década una de las réplicas.  | 109 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 33. Tabla ANOVA para el diseño factorial para dos factores para la prueba de abrasión.                        | 111 |
| Tabla 34. Conclusiones de diseño de experimentos incorporar filler y someter un ensayo de envejecimiento acelerado. | 113 |
| Tabla 35. Propiedades mecánicas de la mezcla seleccionada   | 116 |
| Tabla 36. Costos de la formulación estándar.  | 120 |
| Tabla 37. Costos indirectos de producción.  | 121 |
| Tabla 38. Costos de la formulación de filler y polibutadieno seleccionada.  | 123 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|  | pág |
|--|-----|
| Gráfico 1. Diagrama de bloques del proceso de producción de bota de caucho Croydon Colombia S.A                  | 48  |
| Gráfico 2. Diagrama PFD del proceso de producción de bota de caucho Croydon Colombia S.A                         | 50  |
| Gráfico 3. Diagrama de bloques del proceso de producción de calzado convencional en Croydon Colombia S.A         | 51  |
| Gráfico 4. Diagrama PFD del proceso de producción de calzado convencional Croydon Colombia S.A                   | 53  |
| Gráfico 5 Producción de filler mes de noviembre 2018.  | 55  |
| Gráfico 6. Inventario de filler  | 55  |
| Gráfico 7. Cambio en las Reometrías de filler almacenado   | 60  |
| Gráfico 8. Reometrías mezclas N° 1, 2, 3 y 4.  | 64  |
| Gráfico 9. Reometrías mezclas 5,6 y 7.   | 64  |
| Gráfico 10. Incorporación de filler en la suela.   | 71  |
| Gráfico 11. Incorporación de filler en la caña   | 78  |
| Gráfico 12. Abrasión Vs Porcentaje incorporado de filler.  | 87  |
| Gráfico 13. Abrasión Vs Porcentaje incorporado de filler frente envejecimiento acelerado.                        | 88  |
| Gráfico 14. Resistencia a la flexión vs porcentaje de filler incorporado.  | 89  |
| Gráfico 15. Resistencia a la flexión vs porcentaje de filler incorporado con envejecimiento acelerado            | 90  |
| Gráfico 16. Densidad vs porcentaje de filler.  | 91  |
| Gráfico 17. Densidad vs porcentaje de filler tras el envejecimiento acelerado.                                   | 92  |
| Gráfico 18. Dureza vs Porcentaje de filler incorporado.  | 93  |
| Gráfico 19. Dureza vs Porcentaje de filler incorporado después envejecimiento acelerado.                         | 94  |
| Gráfico 20. Resistencia al desgarre vs porcentaje de incorporación.  | 95  |
| Gráfico 21. Desgarre vs porcentaje de incorporación después del proceso de envejecimiento oxidativo.             | 96  |
| Gráfico 23. Resistencia a la tracción Vs Porcentaje de filler incorporado despues del proceso de envejecimiento. | 98  |
| Gráfico 24. % de elongación Máximo vs Porcentaje de incorporación de filler.                                     | 99  |
| Grafico 25. Elongación máximo vs % de incorporación de filler después del proceso de envejecimiento.             | 100 |
| Gráfico 26. Dureza vs Porcentaje de incorporación de filler.   | 101 |
| Gráfico 27. Dureza vs Porcentaje de incorporación de filler después del ensayo de envejecimiento.                | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| Gráfico 28. Densidad Vs porcentaje de filler incorporado  | 103 |
| Gráfico 29. Densidad Vs porcentaje de filler incorporado después del proceso de envejecimiento. | 103 |

## LISTA DE FIGURAS

|   | pág |
|---|-----|
| Figura 1. Estructura del caucho natural                             | 27  |
| Figura 2 Distribución estructural del polibutadieno                 | 29  |
| Figura 3. Distribución estructural del Estireno-polibutadieno.      | 29  |
| Figura 5. Reometrías obtenidas a 150°C con y sin acelerante.        | 34  |
| Figura 6. Dimensiones probeta de rasgadura tipo C.                  | 37  |
| Figura 7. Soporte de las probetas en el flexómetro de capellada     | 38  |
| Figura 8. Curva reométrica de un polímero.                          | 41  |
| Figura 9. Efecto del almacenamiento                                 | 42  |
| Figura 10. Molino industrial interno                                | 43  |
| Figura 11. Línea de calandrado                                      | 44  |
| Figura 13. Maquina guarnecedora                                     | 46  |
| Figura 14. Cintas protectoras.                                      | 57  |
| Figura 15. Cambio de las propiedades mecánicas (tiempos de curado). | 58  |
| Figura 16. Mezcla de filler   | 67  |
| Figura 17. Selección de mezclas para zona de la caña.               | 69  |
| Figura 18. Ensayo de abrasión.                                      | 74  |
| Figura 19. Ensayo de flexión de Ross.                               | 75  |
| Figura 20. Probetas para medición de dureza.                        | 76  |
| Figura 21. Probetas empleadas en ensayo de densidad.                | 77  |
| Figura 23. Probetas para el ensayo de tensión.                      | 81  |
| Figura 24. Probetas para medición de dureza.                        | 83  |
| Figura 25. Ensayo de flexión de capellada.                          | 85  |
| Figura 26. Homogenización de mezclas seleccionada.                  | 115 |
| Figura 27. Mezcla seleccionada en proceso de calander.              | 117 |
| Figura 28. Suelas con la mezcla seleccionada.                       | 117 |
| Figura 29. Ensamblaje de bota de caucho.                            | 118 |
| Figura 30. Botas de caucho con subproducto integrado.               | 119 |
| Figura 31. Plano general de la compañía                             | 122 |

## LISTA DE ECUACIONES

|   | pág |
|---|-----|
| Ecuación 1. Porcentaje de pérdida.  | 57  |
| Ecuación 2. Desviación Estándar   | 61  |
| Ecuación 3. Relación entre envejecimiento acelerado y envejecimiento natural. | 72  |
| Ecuación 4. Fórmula de la abrasión.   | 73  |
| Ecuación 5. Cálculo de resistencia al desgarre.                               | 80  |
| Ecuación 6. Calculo de fuerza de tensión.                                     | 81  |
| Ecuación 7. Cálculo de la elongación.   | 82  |
| Ecuación 8. Porcentaje de cambio ensayo de envejecimiento.                    | 85  |
| Ecuación 9. Ecuación diseño de factorial con dos factores                     | 106 |
| Ecuación 10. Suma de cuadrados  | 107 |
| Ecuación 11. Diseño factorial aplicado al ensayo mecánico [abrasión]          | 112 |
| Ecuación 12. Porcentaje de cambio del costo.                                  | 124 |

## LISTA DE ANEXOS

|  | pág |
|--|-----|
| Anexo A. Equipos                             | 134 |
| Anexo B. Fichas técnicas de los conservantes | 141 |
| Anexo C. Desarrollo de anova                 | 147 |
| Anexo D. Reometría de verificación           | 162 |

## NOMENCLATURA

|                  |  |                 |
|------------------|--|-----------------|
| P.H.R            | Partes por cien de caucho  | ---             |
| ---              | Dureza   | Shore A         |
| IRHD             | Grados internacionales de dureza de la goma                      | ---             |
| $\rho$           | Densidad   | g/mL            |
| T                | Rasgadura  | N/mm            |
| A                | Abrasión   | Mm <sup>3</sup> |
| $\varepsilon$    | Elongación   | %               |
| M <sub>L</sub>   | Scorch   | Min             |
| dNm              | Torque   | ---             |
| T                | Tiempo   | Min             |
| U.V              | Rayos Ultravioleta   | ---             |
| ---              | Grados Centígrados   | °C              |
| %P               | Envejecimiento   | %               |
| RT               | Relación entre envejecimiento acelerado y envejecimiento forzado | Meses           |
| T <sub>AA</sub>  | Temperatura de envejecimiento                                    | °C              |
| T <sub>RT</sub>  | Temperatura de envejecimiento natural                            | °C              |
| Q <sub>10</sub>  | Factor de envejecimiento   | ---             |
| AAT              | Tiempo de envejecimiento en el horno                             | H               |
| RT               | Tiempo real de envejecimiento                                    | H               |
| $\Delta m$       | Pérdida de masa en volumen                                       | G               |
| S <sub>0</sub>   | Grado de abrasión Nominal (200)                                  | Mg              |
| S                | Grado de abrasión  | Mg              |
| S                | Desviación estándar  | ---             |
| x <sub>i</sub>   | Cada dato  | ---             |
| $\bar{x}$        | Promedio ponderado   | ---             |
| M <sub>H</sub>   | Torque máximo  | Min             |
| T <sub>90%</sub> | Tiempo óptimo de vulcanización                                   | Min             |
| F                | Fuerza de desgarre   | N               |
| D                | Espesor promedio   | Mm              |
| T <sub>S</sub>   | Tensión  | N               |
| F <sub>BE</sub>  | Fuerza de ruptura  | N               |
| A                | Área transversal inicial   | Mm <sup>2</sup> |
| BR               | Caucho sintético butadieno                                       | ---             |
| SBR              | Caucho sintético estireno-butadieno                              | ---             |
| IR               | Caucho sintético isopreno  | ---             |
| PVI              | N-ciclohexiltioftalimida   | ---             |

|     |                      |        |
|-----|----------------------|--------|
| --- | Flexión de capellada | Ciclos |
| L   | Longitud final       | mm     |
| Lo  | Longitud calibrada   | mm     |

## GLOSARIO

**ABRASIÓN:** mide el grado de desgaste de un compuesto mediante la pérdida del volumen de la pieza ocasionado por el desgaste del material por acción de una fuerza<sup>1</sup>.

**ADITIVOS:** son todas aquellas sustancias agregadas en la formulación para atribuir ciertas propiedades al material<sup>2</sup>.

**ANTIDEGRADANTE:** químico empleado con el objetivo de inhibir o frenar el desgaste del material por factores físicos o químicos del entorno, como el oxígeno, el calor, los rayos UV, el ozono, entre otros cuantos<sup>3</sup>.

**BANBURY:** es el molino de gran tamaño destinado para el mezcla de las materias primas con los diferentes aditivos<sup>4</sup>.

**CAUCHO:** polímero obtenido del árbol Hevea Brasiliensis, del cual se obtiene el látex para la obtención de caucho natural, también puede ser obtenido de forma sintética<sup>5</sup>.

**CINTA:** se encuentra alojada entre la tela y la suela del calzado convencional actuando como borde protector<sup>6</sup>

**CURADO:** es la formación de entrecruzamientos en las cadenas del polímero<sup>7</sup>.

**DENSIDAD:** es la cantidad de masa contenida por unidad de volumen de caucho a una temperatura establecida.

---

<sup>1</sup>GIRALDO. Alicia. Evaluación de la formulación para un asuela de caucho translucido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A. Ingeniero Químico. Bogotá-Colombia. Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. 2018. Pág 17.

<sup>2</sup> Ibid. Pág17

<sup>3</sup>DUARTE, Heidy, RIVERA, Jully. Evaluación del efecto de los antidegradantes no manchantes de ceras parafínicas y fenoles en las propiedades mecánicas de la suela de caucho, en Croydon Colombia S.A. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Bogotá- Colombia. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. 2017.Pág 18. Antidegradante.

<sup>4</sup> GIRALDO.Opc.cit Pág 17.

<sup>5</sup> DUARTE, Heidy, RIVERA, Jully. Óp. Cit Pág

<sup>6</sup> VELÁSQUEZ. Camilo, TRUJILLO. Laura. Propuesta de un sistema de enfriamiento con agua para la cinta de caucho extruido de la referencia del zapato Discovery en la compañía Croydon Colombia S.A. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Bogotá- Colombia. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. 2019.Pág 19

<sup>7</sup> GIRALDO. Opc.cit Pág 17.

**DUREZA:** es la capacidad que tiene un material o un cuerpo para oponerse a la penetración de otro con cierta resistencia<sup>8</sup>.

**ELASTÓMERO:** polímero con propiedades elásticas

**ELONGACIÓN:** es el alargamiento que sufre un material al ser aplicado un esfuerzo de tensión continuó, hasta que ocurre una rotura<sup>9</sup>.

**ENSAMBLAJE:** es la articulación de cada una de las piezas para obtener un producto terminado.

**ENVEJECIMIENTO ACELERADO:** tiempo de exposición de un material a diferentes condiciones de temperatura, rayos ultravioleta, etc. para verificar el comportamiento de la mezcla en el tiempo.

**FILLER:** ver **SUBPRODUCTO**

**FLEXIÓN-FATIGA:** es la respuesta de un material a un esfuerzo-deformación, es la deformación que presenta un material al ser alargado en dirección perpendicular a su eje longitudinal.

**FLEXIÓN DE CAPELLADA:** es la capacidad del material a resistir cierta cantidad de flexiones sin generar grietas o roturas.

**MALEABILIDAD:** es la capacidad de un material para poder ser manipulado de forma manual y darle la forma deseada.

**MIGRACIÓN:** manifestación de aditivos, principalmente de antidegradantes, en la superficie de la pieza de la bota, dado a su solubilidad en el polímero<sup>10</sup>.

**POLÍMERO:** macromolécula formada por unidades repetidas de monómeros, se puede originar por procesos de adición o polimerización por pasos, estos tienen bajo peso molecular<sup>11</sup>.

**PROBETA:** muestra sometida a ensayos mecánicos.

---

<sup>8</sup> GIRALDO.Opc.cit Pág 17.

<sup>9</sup> GIRALDO.Opc.cit Pág 17

<sup>10</sup> DUARTE, Heidy, RIVERA, Jully. Op. Cit Pág 18

<sup>11</sup>GIRALDO.Opc.cit Pág 17

**RASGADURA:** deformación causada en el material tras un esfuerzo mecánico<sup>12</sup>.

**REOMETRÍA:** permite obtener datos reológicos del material.

**SUBPRODUCTO:** corresponde al caucho crudo que presenta como producto secundario en las líneas de producción, es también llamado Filler. Se derivan en dos categorías, las contienen material granular más exactamente el filler de banbury o la cinta de refuerzo de calzado convencional.

**TENSIÓN:** es la fuerza aplicada sobre un espécimen para generar la rotura luego de un estiramiento de la misma.

**VULCANIZACIÓN:** es la reticulación de las moléculas como consecuencia del incremento de la temperatura del caucho crudo en presencia de azufre. Es un proceso irreversible<sup>13</sup>.

---

<sup>12</sup>GIRALDO.Opc.cit Pág 17

<sup>13</sup>BROWN Theodore, LEMAY. Eugene, Bursten. Bruce, Burdge Julia R. Química, la ciencia central. Novena edición. México .Pág 477

## INTRODUCCIÓN

Croydon Colombia S.A cuenta con un amplio catálogo de producto desde calzado de convencional hasta botas de caucho, todos con altos estándares de calidad. Las líneas de producción generan un subproducto en diferentes sectores del proceso, en especial del ensamblaje del calzado convencional donde se realiza un recorte de la cinta de refuerzo y también del molino Banbury donde diariamente se recogen en la limpieza aditivos y bases elastoméricas que no fueron masticados en su totalidad; Esto se refleja en un aproximado de 115 kg de caucho crudo generado diariamente, lo que equivale a un 24.03% de pérdida para la compañía. La empresa se encuentra implementado la incorporación del subproducto en plantillas para ciertos productos sin obtener un porcentaje óptimo de aprovechamiento, por lo tanto, se encuentra en la búsqueda de una alternativa que permita aumentar el porcentaje de beneficio y rentable.

El subproducto a tratar también llamado filler se trata de un caucho crudo, el cual posee diferentes aditivos como antioxidantes, homogeneizantes, cargas, rellenos, ayudas de proceso, agentes vulcanizantes, por lo que fue necesario, estudiar el comportamiento de las mezclas propuestas mediante ensayos mecánicas, que permiten identificar el porcentaje máximo de aceptación sin afectar las propiedades de la zona de la bota donde se adicione el caucho a tratar.

Es por esto que surge la necesidad de incrementar el porcentaje de utilidad del subproducto, iniciando con la incorporación en la suela y en la caña de la bota de caucho producida actualmente, para ello es indispensable llevar a cabo la homogeneización entre diversas fracciones de filler con la mezcla base de las zonas a estudiar, seguido de la vulcanización y troquelada de los especímenes para las pruebas mecánicas; A fin de, identificar el comportamiento de la mezcla en el tiempo, las probetas serán sometidas a un periodo de envejecimiento acelerado y nuevamente se evaluarán las propiedades para determinar su variación. Cabe destacar que el subproducto a emplear en la caña será solamente el filler proveniente del ensamblaje del calzado convencional, debido a que el obtenido del mezclado presenta un aspecto granular inadecuado para la pieza.

Por otra parte, para la suela la mezcla no contendrá restricciones en el mezclado. En este documento, se encuentra los criterios y el procedimiento empleados para la selección de la mezcla, el resultado de cada una las pruebas mecánicas realizadas y expresadas en el rango de aceptación, al igual que, toda la información teórico-conceptual relacionadas con el proyecto. Para finalizar, el beneficio económico de la ejecución de esta alternativa.

## RESUMEN

Este proyecto consiste en evaluar la alternativa de aprovechamiento de caucho crudo (filler) que permita realizar un mayor porcentaje de incorporación en la caña y la suela de la bota de caucho, sin sobre pasar los límites de aceptación de las propiedades mecánicas (dureza, tensión, flexión, rasgadura, entre otras) a nivel laboratorio establecidas por la empresa Croydon Colombia S.A.

Para comenzar se realizó una pre-experimentación cualitativa de tonalidad, en el caso de la caña y de aspecto para la suela, mezclando en diferentes porcentajes de caucho crudo con la mezcla de cada una de las áreas. Con relación a la suela, se observó que el subproducto afecta el comportamiento del compuesto durante el proceso de vulcanización, por lo que se cambió la formulación para esta pieza con base a la literatura y se fijó un máximo de 50% de incorporación. Por otra parte, la caña aceptó un máximo de 60% de caucho crudo sin presentar cambios significativos en el proceso.

Se estudió la variación de las propiedades mecánicas tras someterse a un envejecimiento acelerado por un periodo de 24 y 48 en un horno de aire circundante a 100°C, obteniendo como resultado una disminución en la resistencia del material a medida que aumenta la dureza del material, este efecto es otorga al deterioro de los enlaces polisulfuricos. Se realizó una verificación de los resultados por medio de un ANOVA. El proyecto se centra en convertir un subproducto problema en un producto terminado que genere un beneficio económico para la compañía, por ende, se evaluó el costo por kg de la mezcla propuesta siendo este menor al costo de la formulación actual.

**Palabra clave:** Caucho crudo, envejecimiento acelerado, vulcanización, ensayos mecánicos.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el porcentaje de incorporación del subproducto de caucho crudo (filler) en la fabricación de la bota en la empresa CROYDON COLOMBIA S.A

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Diagnosticar las condiciones actuales de la producción de caucho en CROYDON COLOMBIA S.A.
- Determinar la alternativa de aprovechamiento de filler con mayor porcentaje de incorporación a nivel laboratorio.
- Realizar un análisis comparativo de los costos de incorporación del subproducto de caucho crudo (FILLER) con respecto a la producción actual.

## 1. MARCO TEÓRICO

A continuación se realiza una conceptualización acerca de las materias primas, formulaciones, equipos y operaciones involucradas en la producción actual en la compañía, en relación a los sectores de generación del subproducto de caucho crudo (filler) en mayor medida, al igual, que diferentes conceptos incluyentes en el desarrollo del proyecto. Además, se realiza una explicación breve acerca del procedimiento de transformación y ensamblaje de la bota de caucho, debido a que en dos sectores se realizará la incorporación del subproducto.

### 1.1 CAUCHOS

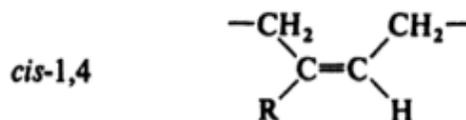
El caucho es un elastómero de origen natural o sintético, obtenido a partir de la reticulación de las macromoléculas con azufre en la vulcanización.<sup>14</sup> Se caracteriza por tener un alto módulo de elasticidad otorgado por su estructura amorfa, también por su rápido periodo de recuperación al someterse a un esfuerzo mostrando una alta resiliencia y baja deformación<sup>15</sup> permanente.

### 1.2 CLASIFICACIÓN DEL CAUCHO

A continuación, exponen los diferentes cauchos empleados en las diversas piezas para realizar la articulación de la bota de caucho, así mismo, como su principal clasificación.

**1.2.1 Caucho natural.** Es un producto procesado de la savia de diferentes especies de árboles, en especial *Hevea brasiliensis*, se diferencia por resistir elevadas cargas de tensión. Su estructura es cis-1,4 poliisopreno combinado con pequeñas cantidades de proteínas, lípidos, sales inorgánicas<sup>16</sup>.

Figura 1. Estructura del caucho natural



Fuentes: BILLMEYER, Fred. Ciencia de los polímeros. Morfología y orden en los polímeros cristalinos. Barcelona- Bogotá- Buenos Aires- Caracas- México. Editorial Reverte S.A. 1975. Pág. 146

<sup>14</sup> LEYENSETTER, A. Tecnología de los oficios metalúrgicos. Industria del caucho. Edición 38. Barcelona- Bogotá- Buenos Aires- Caracas. Editorial Reverte S.A. Abril de 2006. Pág. 125-126

<sup>15</sup> ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho. Caucho natural y poliisopreno sintético. Edición 2. Barcelona. Consolidación nacional de industriales del caucho. 1984. Pág. 1

<sup>16</sup> BELICZKY, Louis y FAJEN, John. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, industria del caucho. Edición 80. Agosto de 2000. Pág 1-4

**1.2.2 Caucho Sintético.** Se lleva a cabo mediante dos técnicas reconocidas, la primera corresponde a la polimerización coordinada, esta se realiza empleando una solución alifática con catalizadores de tetracloruro de titanio, obteniendo como resultado un caucho de alto contenido de 1,4 cis en su estructura. En cuanto a la segunda técnica se trata de la polimerización aniónica con catalizador de butil-litio, a partir de esta se obtiene caucho de menor contenido de 1,4 cis pero con buenas propiedades para ser empleado en diferentes sistemas.<sup>17</sup>. Variación en el contenido de enlaces 1,4 cis en la estructura se asocia directamente a la pureza de la mezcla.

Tabla 1 Comparación de contenido 1,4 cis en diversos tipos de poliisopreno.

| Contenido      | Tipo de caucho |  |  |
|----------------|----------------|--|--|
|                | Natural        | Poliisopreno sintético<br>polimerización<br>coordinada | Poliisopreno sintético<br>polimerización<br>Anionica |
| Cis 1,4%       | 100            | 97   | 92,5   |
| Peso molecular | 1              | 1-1,5  | 2,5-4  |

Fuente: ROYO, Joaquin. Manual de tecnología del caucho. Caucho natural y poliisopreno sintético. Edición 2. Barcelona. Consolidación nacional de industriales del caucho. 1984. Pág. 56

**1.2.2.1 Polibutadieno (BR).** Es un caucho sintético de uso general se obtiene mediante polimerización en emulsión, se divide en dos grandes grupos, BR de alto contenido (93-95%) y BR de medio contenido (35%) de 1,4 cis en su estructura. Al contener una mayor cantidad de enlaces presentan propiedades más elevadas en las pruebas de tracción, desgarró y alargamiento.<sup>18</sup>

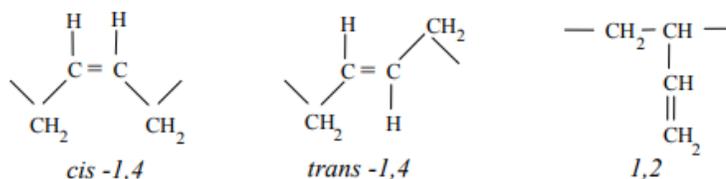
Según ROYO<sup>19</sup> al tener una mezcla con base en caucho sintético SBR se puede reemplazar gradualmente por BR sin exceder el 40-50%, debido a que por encima de este valor se afectan las propiedades mecánicas. En el caso de no superar el porcentaje se mejoran propiedades como abrasión, agrietamiento por fatiga, entre otros.

<sup>17</sup> ROYO. Op.cit. Pág. 55-56

<sup>18</sup> ROYO. Op.cit. Pág. 79-86

<sup>19</sup> Ibíd. Pág. 82

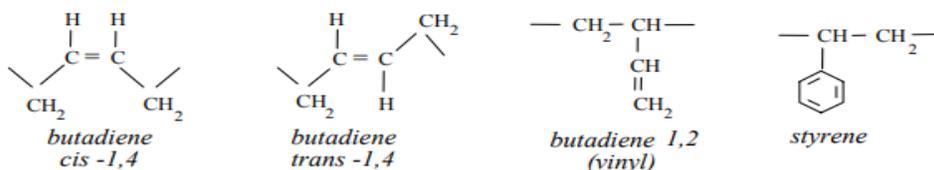
Figura 2 Distribución estructural del polibutadieno



Fuente: ANÓNIMO, Rubber Chemistry. [Página Web]: Matador Rubber s.r.o. Matador, (2007); Pág19. (15/01/2019) Disponible en internet: [http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber\\_chemistry.pdf](http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber_chemistry.pdf)

**1.2.2.2 Estireno-polibutadieno (SBR).** Actualmente es el caucho de mayor volumen de consumo en el mundo, es generado mediante una polimerización en emulsión a temperaturas relativamente bajas (Aproximadamente 50°C) con ayuda de un catalizador de óxido-reducción, al llevarse a cabo al baja temperatura se ofrecen mejores propiedades mecánicas después de la vulcanización. Contiene propiedades similares al caucho natural como la elasticidad, resistencia a la fatiga, resistencia a la tracción, al desgarrar, al envejecimiento y a la abrasión.<sup>20</sup>

Figura 3. Distribución estructural del Estireno-polibutadieno.



Fuente: ANÓNIMO, (Rubber Chemistry). [Página Web]: Matador Rubber s.r.o. Matador, (2007); Pág 21. (15/01/2019) Disponible en internet: [http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber\\_chemistry.pdf](http://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber_chemistry.pdf)

### 1.3 FORMULACIÓN DE CAUCHO

La formulación de caucho se realiza a partir de los principales cauchos sintéticos con diferentes aditivos como por ejemplo antioxidantes, peptizantes, plastificantes a un porcentaje determinado. Tienen el propósito de obtener las propiedades para la mezcla y en algunos casos de conservarlas.

A Continuación se exponen los diferentes tipos de aditivos incluidos en el mezclado y vulcanización de la bota de caucho producida por la compañía Croydon Colombia S.A.

**1.3.1 Base elastomérica.** Está compuesta por diversos tipos de caucho natural, sintético y/o mezclas de ambos, se caracteriza por restablecer su forma original

<sup>20</sup> ROYO. Op.cit. Pág. 64-79

casi en su totalidad después de aplicar una determinada fuerza. La base elastomérica le otorga al producto la propiedad viscoelástica.<sup>21</sup>

**1.3.2 Cargas.** Existen dos tipos de cargas reforzantes y diluyentes, su uso depende de su requerimiento, en caso de pretender aumentar la resistencia mecánica se debe añadir la carga reforzantes, por el contrario, si se requiere disminuir los costos de material es necesario una carga diluyente.

**1.3.2.1 Agentes reforzantes.** Se emplean en la industria del caucho para aumentar propiedades mecánicas, tales como, resistencia a la tracción, rigidez, resistencia al desgarre y abrasión permitiendo mejorar la vida útil del producto al cual se incorporen. Entre los reforzantes más conocidos se encuentran el negro de humo, relleno de sílice y silicato.<sup>22</sup>

➤ **Masterbarch.** Se trata de un agente disociador, el cual se añade antes de la coagulación para ser incorporado en conjunto con la mezcla de caucho, garantizando la uniformidad y correcto grado de dispersión. Fue creado con el objetivo de disminuir el grado de manipulación del negro de humo, puesto que presenta un alto grado de volatilidad dificultando su manipulación.<sup>23</sup>

**1.3.3 Ayudas de proceso.** Su función es disminuir el tiempo y la energía empleada en el desarrollo de la fabricación del caucho, adicionalmente mejora la dispersión de la mezcla facilitando su producción<sup>24</sup>. Con base en lo anterior, existen diversos tipos de ayudantes como:

**1.3.3.1 Peptizantes.** Son productos derivados de tiofenoles o sales de zinc, se añade en pequeñas cantidades permitiendo abreviar el tiempo y consumo de energía. Al ingresar en el proceso actúan como catalizadores permitiendo así aumentar la velocidad de reacción proporcionalmente con la eficiencia<sup>25</sup>. Los peptizantes al final actúan como inhibidores por diversos aditivos como negro de humo.

**1.3.3.2 Semipeptizantes.** A diferencia de los peptizantes estos son utilizados en el rompimiento de las moléculas del caucho natural y sintético.

---

<sup>21</sup> GONZÁLEZ, C. Componentes involucrados en la formulación del caucho. Interempresasnet. [en línea], Saltillo-México, Centro de investigación en química aplicada, 26 de Noviembre de 2018. Disponible en internet :<http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>

<sup>22</sup> BILLMEYER, Fred. Ciencia de los polímeros. Tecnología de los elastómeros. Barcelona- Bogotá- Buenos Aires- Caracas- México. Editorial Reverte S.A. 1975. Pág. 546

<sup>23</sup> ROYO, Ibid Pág. 65

<sup>24</sup> GIRALDO, Alicia. Op.cit. Pág. 28

<sup>25</sup> ROYO, Ibid. Pág. 22

**1.3.3.3 Ablandadores.** Durante el mezclado se adicionan en pequeñas cantidades para que el caucho suavice durante el periodo de vulcanización, también facilita la homogeneización de los rellenos. Se originan de la ceras, aceites nafténicos, resinas, aceites vegetales y demás.<sup>26</sup>

**1.3.3.4 Plastificantes.** Se obtiene de forma natural mediante aceites vegetales o como derivados del petróleo, al adicionarse en la combinación de caucho consigue una menor viscosidad, al igual que una mejor dispersión de las cargas proporcionando un manejo apropiado, también se usan para mejorar la deformación del caucho. Una vez ocurrido el vulcanizado, permite reducir la dureza y rigidez.<sup>27</sup>

**1.3.3.5 Ácidos grasos y sales.** Se aprovechan para sistemas de vulcanización con azufre, tienden a reducir la adhesión ocasionada por los rodillos del molino en el mezclado. Se conocen distintos ácidos grasos como estearato de zinc, laureato de zinc y sales zinc<sup>28</sup>, pero generalmente se utiliza el ácido esteárico como ácido graso en la formulación.

**1.3.3.6 Lubricantes.** Sirven en la vulcanización en primera medida, para disminuir costos y facilitar el procesamiento del caucho, en vista de que logran ablandar la pieza. Se categorizan según su naturaleza en ácidos aromáticos (presentan excelente resistencia al calor y radiación ultravioleta) y parafínicos (favorece el efecto para el envejecimiento), nafténicos (efectos intermedios a los conceptos anteriores)<sup>29</sup>.

**1.3.4 Antidegradantes.** Uno de los contendientes más destacados en la vida útil del producto es la oxidación o exposición al ozono, puesto que degradan las propiedades del caucho durante este periodo. Los antidegradantes protegen los dobles enlaces de carbono de la acción del oxígeno, previniendo la etapa inicial de formación de radicales libre.

Una pieza afectada por la oxidación se ve reflejada con la aparición de grietas que se propagan en dirección perpendicular a la fuerza de flexión. Es posible iniciar la reacción de oxidación por fenómenos como calor, fatiga mecánica o radiación ultravioleta. Para proteger el artículo se han diseñado diversos aditivos como ceras, antioxidantes y antiozonantes, entre otros<sup>30</sup>.

---

<sup>26</sup> GIRALDO, Ibíd. Pág. 28

<sup>27</sup> ROYO, Ibid. Pág. 22

<sup>28</sup> URIBE, Miguel, MEHRENBERGER, Pierre. Los polímeros. síntesis, caracterización, degradación y reología. México D.F. Instituto Politécnico Nacional, 2010. Pág. 278

<sup>29</sup> DUARTE, Herdy y RIVERA, Jully. Op.cit. Pág 30.

<sup>30</sup> DUARTE y RIVERA. Ibid Pág. 27

**1.3.4.1 Antioxidante.** La degradación del caucho se genera por factores como calor, humedad, iones metálicos o rayos ultravioletas, a causa de enlaces insaturados presentes en las sustancias orgánicas. El antioxidante actúa capturando los radicales libres antes de ocurrir la reacción, del mismo modo, limita la formación de hidroperóxido<sup>31</sup>. El porcentaje de adición del antioxidante generalmente tiene valores entre 0,5 - 4 Phr (partes por cien de caucho) y dependiendo de las propiedades durante de la vida o el tipo del caucho<sup>32</sup>.

**1.3.4.2 Antiozonantes.** Así como los antioxidantes, previene el caucho del deterioro ocasionado por el ozono presente en la atmósfera. Esta sustancia fractura los dobles enlaces de carbono evitando que estos reaccionen y formen ozonidos (O<sub>3</sub>). Este agente tiene efecto en las propiedades del material, en especial en la durabilidad<sup>33</sup>. El impacto se ve reflejado en la aparición de grietas y envejecimiento del caucho presente en el producto final.

**1.3.4.3 Ceras.** Se derivan de los hidrocarburos de distintos tamaños moleculares, se clasifican en ceras microcristalinas y parafínicas. Se diferencian porque sus propiedades (punto de fusión, cristalización) son inversamente proporcionales. Su función es proteger y detener el envejecimiento, debido a que las ceras son solubles en los compuestos presentes en la formulación del caucho accediendo a la formación de películas que limitan el paso del oxígeno y el ozono presentes en el ambiente. Las ceras se caracterizan por tener bajos costos, buena acción protectora y potenciar la acción de los antiozonantes<sup>34</sup>.

**1.3.5 Vulcanización.** Se fundamenta en la reticulación de las moléculas por medio de agentes vulcanizantes, que permiten transformar un material relativamente plástico con débiles propiedades en un material con alta resistencia elástico<sup>35</sup>. Los agentes vulcanizantes se adicionan al final del proceso, por lo que se hace importante la adición de diferentes, activadores, ceras, lubricantes, peptizantes y demás ayudantes en la ejecución del proceso.

---

<sup>31</sup> HERRERA, Laura y PINEDA, Jair. Evaluación de la mezcla de etileno vinil acetato con caucho natural o sintético, para la incorporación en la formulación de suelas y cintas de calzado de la compañía Croydon Colombia S.A. Ingeniería Química. Bogotá. Fundación Universidad de América, Facultad de ingeniería. 2018. Pág. 36

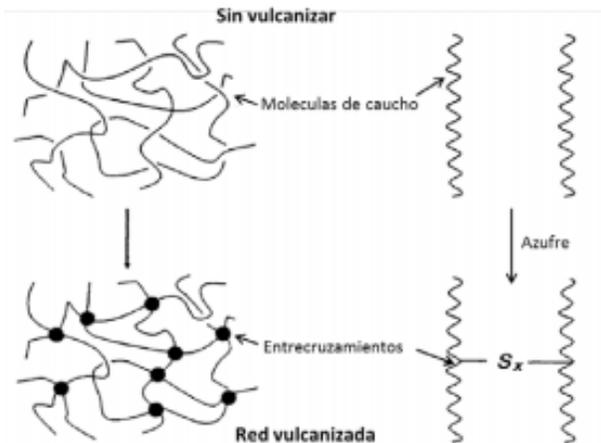
<sup>32</sup> PENAGOS, Diego. Propuestas de mejora para el proceso de fabricación de empaques de caucho natural en industria jolferb. Ingeniería Química. Bogotá. Fundación Universidad de América, Facultad de ingeniería. 2017. Pág. 28

<sup>33</sup> HERRERA y PINEDA Op.cit Pág. 36

<sup>34</sup> MANDELBAUM, Jorge. Envejecimiento de artículos de caucho [en línea]. The rubber expert. 28 de noviembre 2018: Disponible en: <http://www.jorgemandelbaum.com/envejecimiento-de-articulos-de-caucho/>

<sup>35</sup> URREGO, VELÁSQUEZ, GIRALDO, POSADA. Op.cit Pág 103

Figura 4. Proceso de vulcanización antes y después de la reticulación



Fuentes: URREGO, Yepes. VELASQUEZ, Sandra; GIRALDO, Diego. POSADA, Juan Efecto del sistema de vulcanización en la red entrecruzada y en la reacción química de vulcanización del caucho natural. Revista EIA. Vol. 14. Núm. 18. Pág. 105

El elastómero crea el entrecruzamiento de las moléculas mediante la vulcanización convirtiendo el polímero en un material altamente elástico como se había mencionado anteriormente, el poseer dicha característica las propiedades se modifican de la siguiente forma, alta resistencia al desgarre, módulo, tensión, dureza ,abrasión y baja elongación, compresión permanente y solubilidad<sup>36</sup>.

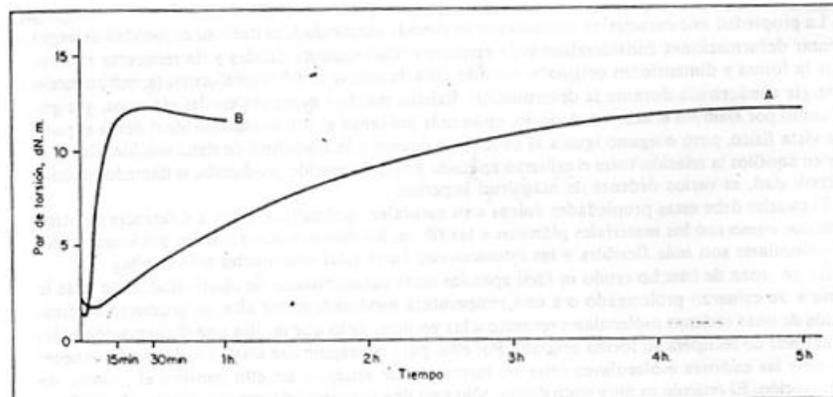
**1.3.6 Sistema de vulcanización.** Este proceso fue descubierto por Charles Goodyear, hace referencia a los agentes vulcanizantes involucrados en la generación del polímero final. En la antigüedad, se agregaba azufre a una temperatura alta durante una larga fracción de tiempo, cerca 5 horas, generando la vulcanización del caucho<sup>37</sup>.

La tardanza en el proceso genera baja viabilidad en la generación de productos a escala, precisamente ese hecho permitió llegar a la creación de diferentes aditivos destinados a disminuir el tiempo de curado.

<sup>36</sup> GIRALDO Op.cit pág. 30

<sup>37</sup> GROOVER, Mikell .Fundamentos de manufactura moderna. Tecnología de procesamiento de hule. Edición 1A. México. Pearson prentice hall .Pág. 366

Figura 5. Reometrías obtenidas a 150°C con y sin acelerante.



Fuente: ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho. Caucho natural y poliisopreno sintético. Edición 2. Barcelona. Consolidación nacional de industriales del caucho. 1984. Pág 2.

La figura 5 corresponde a la reometría de un compuesto sin aditivos en presencia de azufre (Curva A) y un compuesto vulcanizado únicamente con azufre (Curva B) presentan una amplia desviación referente a la formación de enlaces C-SX-C en la reticulación del polímero. Como se puede observar, agregar complementos en la mezcla provoca una disminución en el tiempo de mezcla, homogeneización y por ende en el tiempo del proceso, presentando una alta posibilidad de acelerar la obtención de producto.

**1.3.6.1 Sistema de vulcanización con azufre.** La vulcanización como se había mencionado anteriormente, requiere de diferentes aditivos en el proceso para potencializar su acción, uno de ellos es el azufre, puesto que aumentando el tiempo para alcanzar el grado de vulcanización. Dicho aumento proporciona un método poco eficiente, por ende, se han diseñado diferentes acelerantes, retardantes y activadores que buscan incluir en el sistema de reticulación del caucho<sup>38</sup> haciendo un procedimiento más rentable. Por lo que, no es económicamente favorable llevar a cabo una vulcanización empleando únicamente azufre, es indispensable la incluir algunos aditivos.

➤ Activadores. Hacen parte de los aditivos incluidos en la vulcanización para disminuir el tiempo de producción, este no es indispensable para el proceso; Cumple la función de alcanzar el grado de entrecruzamiento modificando tiempos e incrementando la velocidad de vulcanización<sup>39</sup>.

<sup>38</sup> ROYO. Op.cit Pág. 3

<sup>39</sup> URREGO, Yepes. VELASQUEZ, Sandra; GIRALDO, Diego. POSADA, Juan Efecto del sistema de vulcanización en la red entrecruzada y en la reacción química de vulcanización del caucho natural. Revista EIA. Vol. 14. Núm. 18. Pág. 105

Generalmente se añade después de los acelerantes ya que requieren de diferentes óxidos y sales para obtener un efecto completo. El óxido más frecuentemente usado es el óxido de zinc mezclado con ácidos orgánicos (ácido esteárico).<sup>40</sup>

- Acelerantes. Actúan en conjunto con el azufre, comúnmente se añade en pequeñas cantidades en la mezcla, su función principal es aumentar la velocidad de entrecruzamiento entre el caucho y el azufre. En el mercado existen diversos tipos de acelerantes dependiendo de la velocidad de reacción requerida. Entre ellos encontramos el difenil guanidina en caso de requerir un acelerante lento, MBT (2-mercapto benzotiazol) para acelerante medio, sulfuro de tiuram para acelerante rápido y Ditiocarbonatos para el caso de acelerantes ultra rápidos<sup>41</sup>.
- Retardantes. Según Sánchez y Guzmán esto se comporta de forma inversa a los acelerantes, reducen la velocidad de reticulación del polímero con el fin de lograr una reacción homogénea<sup>42</sup>.
- Retardantes ideal. Según Royo<sup>43</sup>, el retardante ideal es aquel que acorta el desarrollo del acelerante, sin ocasionar efecto en el sistema de vulcanización o grado de vulcanización.

El N-ciclohexiltioftalimida o también llamado (PVI) es el retardante que comercialmente más se acerca a las características nombradas.

El filler obtenido a partir de las diferentes áreas de producción es mezclado (a excepción del caucho crudo del banbury) antes de ser almacenado con N-ciclohexiltioftalimida y ácido esteárico para conservar las propiedades del compuesto, al igual, disminuye el curado prematuro.

#### **1.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL CAUCHO**

La calidad de los productos se determina a partir de diferentes ensayos mecánicos o físicos en un determinado rango de aceptación según la Tabla 2, el valor

---

<sup>40</sup> BILLMEYER, Fred Op.cit. Pág. 545.

<sup>41</sup> SÁNCHEZ, Miguel y GUZMAN, Marta. Análisis de la eficiencia medioambiental del recauchutado de neumáticos. Análisis de la estructura y composición de los neumáticos. Editorial, Universidad Miguel Hernández. [En línea] [https://books.google.com.co/books?id=mGA9HtW42UkC&pg=PT18&dq=acelerantes+de+vulcanizacion&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiUysWxxP\\_eAhXlJfKkHX9JAhQQ6AEILjAB#v=onepage&q=acelerantes%20de%20vulcanizacion&f=true](https://books.google.com.co/books?id=mGA9HtW42UkC&pg=PT18&dq=acelerantes+de+vulcanizacion&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiUysWxxP_eAhXlJfKkHX9JAhQQ6AEILjAB#v=onepage&q=acelerantes%20de%20vulcanizacion&f=true)

<sup>42</sup> SÁNCHEZ, Miguel y GUZMAN, Marta. Ibid.

<sup>43</sup> ROYO, Op.cit Pág. 8

arrojado nos permite conocer el comportamiento de las piezas, una vez sea articulada en el producto final. A continuación, se explican las propiedades empleadas en el desarrollo de presente proyecto.

Tabla 2 Límite de aceptación de propiedades mecánicas de la caña y suela de la bota de caucho en la empresa Croydon Colombia S.A.

| Propiedades mecánicas | Unidad          | Caña        | Suela       |
|-----------------------|-----------------|-------------|-------------|
| Rasgadura             | N/m             | 2400        | -           |
| Tensión               | Mpa             | 10          | -           |
| Elongación            | %               | 320         | -           |
| Dureza                | Shore A         | 55 - 62     | -           |
| Densidad              | g/mL            | 1.28 – 1.34 | -           |
| Flexión agrietamiento | Ciclos          | 150.000     | -           |
| Flexión por fisura    | Ciclos          | 150.000     | -           |
| Abrasión              | mm <sup>3</sup> | -           | 170-220     |
| Flexión               | Ciclos          | -           | 150.000     |
| Densidad              | g/mL            | -           | 1.00 - 1.20 |
| Dureza                | Shore A         | -           | 55 – 61     |

Fuente: elaboración propia

**1.4.1 Dureza.** Es la resistencia que tiene un material a la deformación elástica, plástica o destrucción, provocado por un esfuerzo superficial por penetración o rayado. Esta propiedad proporciona una idea de firmeza y solidez del caucho al llevar a cabo la medición, el polímero puede encontrarse en forma maleable o rígido, bajo el primer factor el caucho absorbe la energía producida por la punta del penetrador en la superficie limitando la lectura, por el contrario en el segundo caso al realizar la medición un compuesto duro al introducir la punta en el material la energía rebota suministrando un dato.<sup>44</sup>

Es un ensayo no destructivo, se fundamenta en calcular la profundidad de penetración del material al aplicar una fuerza de 1 kgf (Shore A), proporcionando información acerca de la deformación del material. Las unidades de la dureza se expresan en Grados Internacionales de Dureza de la Goma (IRHD) posee una escala de medición de 1 a 100<sup>45</sup>.

**1.4.2 Densidad.** Es la masa por unidad de volumen del caucho a una temperatura establecida, expresado en gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup> o g/mL), teniendo en cuenta la presencia de burbujas de aire que presenta el caucho, esto puede

<sup>44</sup> AMAYA Andrés Mauricio. CASTAÑEDA María Juliana. Propuesta para el aprovechamiento de la rebaba de caucho vulcanizado generado por CROYDON Colombia S.A. Ingeniero químico. Fundación universidad de América. Ingenierías.2015. 26 .Ingeniería Química. Bogotá. Fundación Universidad de América, Facultad de ingeniería.

<sup>45</sup> ROYO, Op.cit Pág. 296

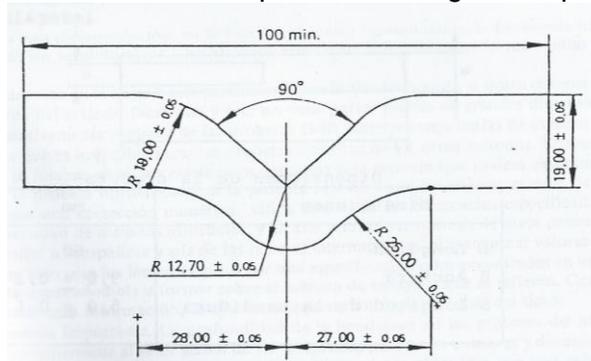
generar afectación de los resultados, para obtener datos más exactos es recomendable usar alcohol en lugar de agua.

El método más usado para la medición de densidad del caucho en la compañía, es el principio de Arquímedes. Este consiste en tomar un fragmento de polímero de dimensiones determinadas sumergirlo en diferentes disoluciones hasta encontrar la solución que permite que el material permanezca en la superficie del fluido.

**1.4.3 Resistencia al desgarre o rasgadura.** Es un ensayo destructivo, está establecido mediante la norma NTC 445 “Determinación de resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y elastómeros termoplásticos.”. El equipo usado es un dinamómetro (ANEXO A) el cual aplica una fuerza determinada a cierta velocidad, con el propósito de hallar la ruptura bajo el esfuerzo. Esta prueba permite medir la resistencia del caucho frente a la generación de una laceración, defecto, deformación o rotura localizada bajo los esfuerzos que el producto puede soportar a lo largo de su vida útil o incluso durante el proceso de fabricación del mismo. La fuerza es aplicada perpendicularmente a la dirección de la generación del desgarro, realizando la medición gracias al valor de la carga ejercida en kgf y la deformación que sufrirá la probeta durante la prueba en mm.

Las probetas empleadas para la ejecución de esta prueba son del tipo C, como lo muestra la figura 6, no poseen arco, están provistas de un ángulo de 90° en un lado y con extremos de lengüeta, la fuerza ejercida actúa en dirección paralela a las lengüetas (45° hasta el ángulo central de 90°) en dirección de separación de las mordazas. Mide la fuerza de rotura o de iniciación del desgarre en la concentración de la fuerza ubicada en el vértice de 90°.<sup>46</sup>

Figura 6. Dimensiones probeta de rasgadura tipo C.



Fuentes: ROYO, Joaquin. Manual de tecnología del caucho. Caucho natural y poliisopreno sintético. Edición 2. Barcelona. Consolidación nacional de industriales del caucho. 1984. Pág. 303

<sup>46</sup> Norma Técnica Colombiana 445 (determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos). Pág 3

**1.4.4 Tensión.** Esta propiedad es empleada para medir la resistencia, la rigidez y ductilidad de un material al aplicar una fuerza de tensión ejercida gradualmente por las mordazas<sup>47</sup> de un equipo conocido como dinamómetro. Se rige mediante la norma NTC 444 “Caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos. Determinación de las propiedades de tensión”, donde se especifica el tipo de probeta a utilizar, que en este caso son probetas en forma de corbatín. Las condiciones aconsejadas en la norma para realizar el ensayo son: humedad 50%, temperatura 23°C, velocidad de extensión 500 mm/min, una longitud calibrada de 75 mm<sup>48</sup>.

**1.4.5 Flexión de capellada.** Durante la vida útil del producto la aparición de pliegues o fisuras es sinónimo de mala calidad en el material del producto, una forma de identificar el comportamiento del producto después de determinada cantidad de movimiento es mediante ensayo de flexión. Este consiste en tomar una probeta de dimensiones preestablecidas, introducirla en el flexómetro (ANEXO A) fijando la parte inferior y movilizándolo la parte superior por un lapso de tiempo, a una velocidad y ángulo determinado, con el fin de evaluar el deterioro de la pieza. Según la norma NTC-ISO-5402 “Ensayo físico y mecánico. Determinación de la resistencia a la flexión mediante el método del flexómetro”, una falla en la calidad futura del material se puede ver reflejada a través de la aparición de grietas, fisuras, cambio en el tono, contrastes de color en las grietas y demás<sup>49</sup>. Este ensayo se realiza únicamente en piezas de calzado simulando el movimiento que realiza la persona cuando camina.

Figura 7. Soporte de las probetas en el flexómetro de capellada



Fuente: INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Ensayo físico y mecánico. Determinación de la resistencia a la flexión mediante el método del flexómetro Bogotá, 2008 (NTC-ISO-5402). Pág. 4

<sup>47</sup> Ensayo de tensión. Escuela colombiana de ingeniería. [en línea] <http://copernico.escuelaing.edu.co/lpinilla/www/protocolos/MATE / tension.pdf> [citado 15 de septiembre de 2018]

<sup>48</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos. Determinación de las propiedades de tensión. Bogotá, 2006 (NTC 444).

<sup>49</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Ensayo físico y mecánico. Determinación de la resistencia a la flexión mediante el método del flexómetro Bogotá, 2008 (NTC-ISO-5402).

**1.4.6 Resistencia a la flexión de Ross.** Es la capacidad de un material de resistir la fatiga, cuando se somete a una serie de esfuerzos dinámicos. A partir de un ensayo de flexión se obtiene el módulo de elasticidad, el cual está definido como la relación entre el esfuerzo máximo de tensión y la tensión resultante dentro del límite elástico del diagrama esfuerzo-deformación. También se define como la capacidad que tiene un pieza de realizar N movimiento iguales sin presentar cambios como grietas, cambio de tonalidad o ruptura en algún sector de la pieza<sup>50</sup>. Se lleva a cabo en el flexómetro de Ross (ANEXO A) a un ángulo y velocidad determinada hasta cumplir N cantidad de ciclo, posteriormente se realiza un análisis de las piezas para evaluar el estado. La prueba se rige según la norma NTC 632<sup>51</sup>.

**1.4.7 Elongación.** Se realiza de forma simultánea con el ensayo de tensión por medio de un dinamómetro (ANEXO A), esta corresponde a la longitud de estiramiento hasta el momento en que ocurre la ruptura del material. Se expresa en porcentaje de elongación máximo tomando como longitud inicial 75 mm y la distancia de separación cuando ocurre la factura. Con base en la elongación, se identifica el momento en que en material sobrepasa el límite elástico causando una deformación irremediable<sup>52</sup>.

**1.4.8 Resistencia a la abrasión.** Corresponde a la pérdida de volumen ocasionada por el contacto directo entre la probeta y una lija de tela esmeril a una escala definida, a medida que ocurre el contacto de la pieza la superficie disminuye su espesor. Mientras menor sea el valor significa un mejor comportamiento de la mezcla, por ende, una mayor la vida útil, esta propiedades se expresa en milímetro cúbicos<sup>53</sup> y mide empleando un Abrasímetro (ANEXO A). El deterioro producido en la pieza depende de la superficie, fuerza de contacto, temperatura, velocidad del equipo<sup>54</sup>.

---

<sup>50</sup> INSTITUTO TECNOLÓGICO DE LA PRODUCCIÓN. Nuestros ensayos: Resistencia a la flexión. [En línea] 04/12/2018 .Disponible en internet: <http://www.citeccal.com.pe/wp-content/uploads/2016/03/aficheinformativo-de-ensayos.pdf>

<sup>51</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Método de ensayo para medir el deterioro del caucho. Crecimiento del corte por medio del equipo de flexión Ross. NTC 632 .Bogotá, 1996.

<sup>52</sup> MARTINEZ, Ciro. Control de calidad en la industria del caucho. II parte. Informador técnico 72. Antioquia. Universidad de Antioquia, Facultad de Antioquia, departamento de ingeniería de materiales. 2008. Pág. 32- 38

<sup>53</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros. Bogotá, 2000 (NTC 4811)

<sup>54</sup> GUTIERREZ. Wilder. Resistencia al desgaste abrasivo de recubrimientos producidos por proyección térmica para aplicaciones navales. Magíster en ingeniería mecánica. Universidad nacional de Colombia. Facultad de ingeniería, Bogotá. 2014 Pág. 10

**1.4.9 Envejecimiento.** Se realiza en función de la norma NTC 447<sup>55</sup>, el equipo requerido es un horno de aire circundantes (ANEXO A). Mediante el ensayo se busca evaluar la influencia de la temperatura sobre las propiedades de la mezcla logrando obtener una relación aproximada del comportamiento del caucho en servicio. La vida útil del producto representa a futuro cambios en el artículo, ya sea en sus propiedades mecánicas dureza, resistencia a la tracción, elongación y demás propiedades significativas o ya sea en cambios de color y/o aparición de grietas. El envejecimiento del producto depende de diferentes factores en simultáneo como el calor, oxígeno, ozono, fatiga, luz, agentes químicos<sup>56</sup>.

**1.4.10 Reología.** Según diccionario de la real academia, la reología se define como “el estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos”<sup>57</sup>, por lo anterior es indispensable identificar el comportamiento de la mezcla para definir de forma adecuada el método y aditivos necesarios para elaborar la mezcla. Eugene Bingham en 1916 desarrolló el término con relación al estudio de fluidez y deformación de un material tras aplicar una fuerza a determinadas condiciones<sup>58</sup>.

**1.4.10.1 Reometría.** Comprende las técnicas, métodos y equipos requeridos para medir la reología de un polímero<sup>59</sup> a través de una gráfica como la observada en la figura 8, la curva describe diferentes facetas de la mezcla hasta alcanzar la vulcanización. Se determinó la curva reométrica de los diferentes compuestos haciendo uso de un reómetro Monsanto (ANEXO A) a 150°C, el cual vulcaniza la pieza y con la ayuda de un software da resultado como la curva reométrica

---

<sup>55</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Método estándar para determinar el deterioro del caucho vulcanizado en una cama de aire (Air Oven) Bogotá, 2005 (NTC 447)

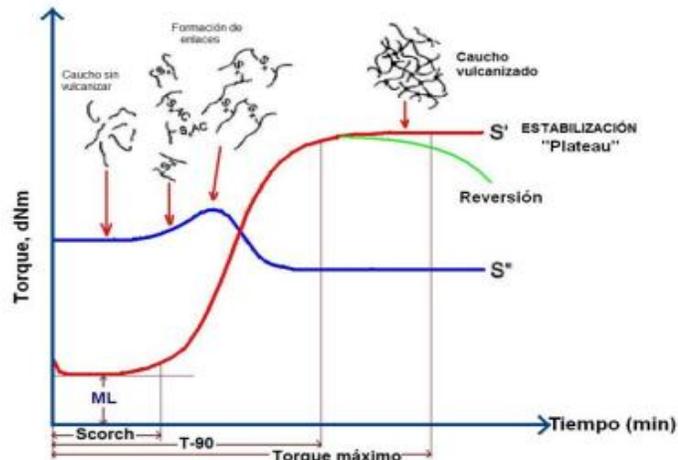
<sup>56</sup> MANDELBAUM Op.cit

<sup>57</sup> Diccionario de la real academia [en línea: 05/12/2018] disponible en: <http://dle.rae.es/?w=reologia>

<sup>58</sup> MORENO, Juan. Estudio y medición de la reología tangencial sobre los polímeros poliestireno y polipropileno. Ingeniería industrial, Cartagena, 2012 pág. 3

<sup>59</sup> BULLYN, John. reología y reometría. [en línea 05/12/2018] disponible en internet: [http://www.firp.ula.ve/archivos/curso/Reologia\\_2012\\_sf.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/curso/Reologia_2012_sf.pdf)

Figura 8. Curva reométrica de un polímero.



Fuente: CASTAÑO, Nelson. Incorporación de residuos de caucho vulcanizado pos industrial obtenido por trituración mecánica a mezclas puras de EPDM. Maestro en ingeniería. Universidad EAFIT. Ingeniera de producción, Medellín. 2012 Pág 39.

**1.4.10.2 Tiempo de vulcanización.** En la reometría de la figura 8 se observan diferentes estados descritos por tiempos y ocasionados por la fuerza de cizalla.

- Scorch mínimo (ML): Inicia la reticulación del compuesto en el menor tiempo y menor esfuerzo, reflejando paralelamente la viscosidad mínima del polímero<sup>60</sup>.
- Tiempo Scorch : Se refiere al tiempo de moldeo de la muestra al disco oscilatorio antes de iniciar la unión de las cadenas elastoméricas en la vulcanización<sup>61</sup>
- Tiempo T<sub>90%</sub>: Corresponde al tiempo óptimo de vulcanización de la pieza, en el cual ocurre el entrecruzamiento total de los enlaces. Al finalizar la vulcanización, en porcentaje restante corresponde enfriamiento de la pieza<sup>62</sup>.
- Torque máximo (M<sub>H</sub>): Con relación al torque máximo, se asocia el máximo esfuerzo de cizalla producido por el disco oscilatorio del equipo, en general es usado como referente sobre las propiedades mecánicas del polímero<sup>63</sup>.
- Reversión: Una vez identificado el tiempo óptimo de vulcanización, si se presentar una disminución en la curva, se relaciona directamente con la

<sup>60</sup> Ibid Pág. 39

<sup>61</sup> CASTAÑO, Nelson. Incorporación de residuos de caucho vulcanizado pos industrial obtenido por trituración mecánica a mezclas puras de EPDM. Maestro en ingeniería. Universidad EAFIT. Ingeniera de producción, Medellín. 2012 Pág. 39

<sup>62</sup>Ibid Pág 39

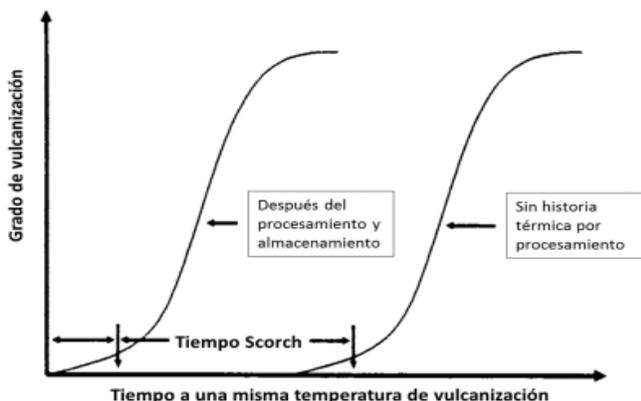
<sup>63</sup>Ibid Pág 39

reducción de las propiedades del polímero en el tiempo, es decir, la pérdida de las propiedades en el tiempo<sup>64</sup>.

- Estabilidad: Si después del tiempo óptimo de reticulación, la curva se mantiene de forma horizontal, las propiedades del polímero en el tiempo se van a conservar<sup>65</sup>.

**1.4.10.3 Efecto del tiempo de almacenamiento.** El tiempo de vulcanización está ligado directamente al tiempo Scorch, dicho de otro modo al tiempo de acoplamiento del polímero antes de que ocurra la vulcanización. Cuando se afecta el acondicionamiento del caucho se cambia la zona donde se lleva a cabo la reacción. Por otra parte, la velocidad de reacción tiene una variación pequeña salvo que se adicione un retardante en el proceso<sup>66</sup>

Figura 9. Efecto del almacenamiento



Fuente: URREGO, William. Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades fisicoquímicas de un caucho natural colombiano. Grupo de investigación en materiales de ingeniería, Ingeniería de diseño de producto, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia .Pág. 35.

Por otra parte, diferentes factores como el contacto directo con oxígeno, ozono y rayos ultravioleta pueden cambiar las propiedades del polímero causando un mayor deterioro en sus propiedades en un menor tiempo, la principal razón se deriva del rompimiento de los enlaces carbono-carbono permitiendo el ingreso del oxígeno a las cadenas convirtiéndolas en enlaces de menor adhesión y facilitando su rompimiento.

<sup>64</sup> Ibid Pág 39

<sup>65</sup> Ibid Pág 39

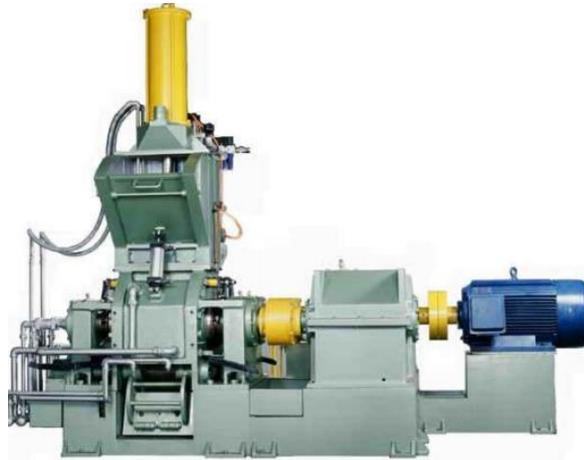
<sup>66</sup> URREGO, William. Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades fisicoquímicas de un caucho natural colombiano. Grupo de investigación en materiales de ingeniería, Ingeniería de diseño de producto, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia .Pág 35

## 1.5 EQUIPOS

En la manufactura de los productos de polímeros elastoméricos se requieren de diferentes equipos entre estos se encuentran:

**1.5.1 Banbury.** Se trata de un molino cerrado que contiene dos aspas girando en sentidos opuestos, en la apertura de la parte superior del equipo ingresa la goma sintético y natural, se cierran las compuestas e inicia el mezclado, una vez homogeneizado se adiciona el porcentaje apropiado de los aditivos y continúa el proceso por determinado tiempo. El tiempo óptimo de mezclado es función de diversas variables como velocidad, temperatura, fuerza de mezclado<sup>67</sup>.

Figura 10. Molino industrial interno



Fuente: FRIEDENTHAL, Esteban. Visión moderna de la tecnología del caucho natural. Aspectos relevantes para desarrollar empresas competitivas. [En línea: 11/12/2018] Disponible en internet: [https://www.finagro.com.co/sites/default/files/node/basicpage/files/vision\\_moderna\\_de\\_la\\_tecnologia\\_del\\_caucho\\_natural-esteban\\_friendmant.pdf](https://www.finagro.com.co/sites/default/files/node/basicpage/files/vision_moderna_de_la_tecnologia_del_caucho_natural-esteban_friendmant.pdf)

**1.5.2 Mezclador de cilindros.** Se trata de un equipo compuesto por dos cilindros en paralelo, que giran a distintas velocidades. La fricción generada por el caucho en el mezclado crea un aumento en la temperatura del proceso haciéndolo propenso a una prevulcanización, para evitarlo se refrigera los cilindros introduciendo refrigerante en general agua por tubos internos del equipo. En esta parte, ingresan el compuesto para ser mezclado con los agentes vulcanizantes.

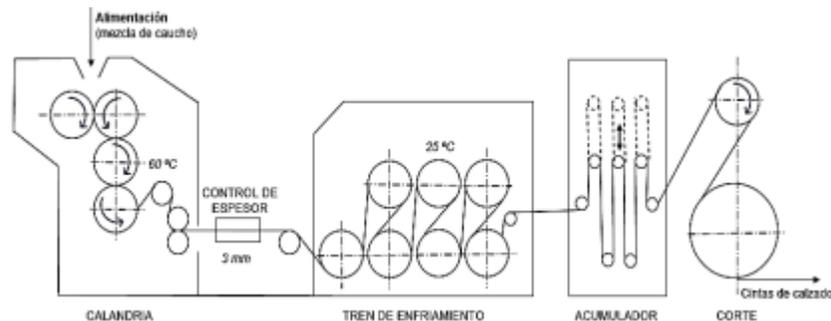
---

<sup>67</sup> DUARTE Y RIVERA Op.cit. Pág 34

**1.5.3 Calander.** El calander está compuesto por una sucesión de rodillos de diferentes diámetros a una presión definida, forma láminas compuestas de un calibre especificado. En la industria del caucho ubica cerca de la extrusora y conectada directamente para la formación de cintas<sup>68</sup>.

Al poderse formar láminas el calander se puede emplear de dos formas, la primera para la formación del grabado de la suela que luego pasara a ser troquelada y por ultimo **ensamblada**, la otra función es introducir una capa textil o fibra en medio de capas de caucho para darle una mayor rigidez a la pieza.

Figura 11. Línea de calandrado

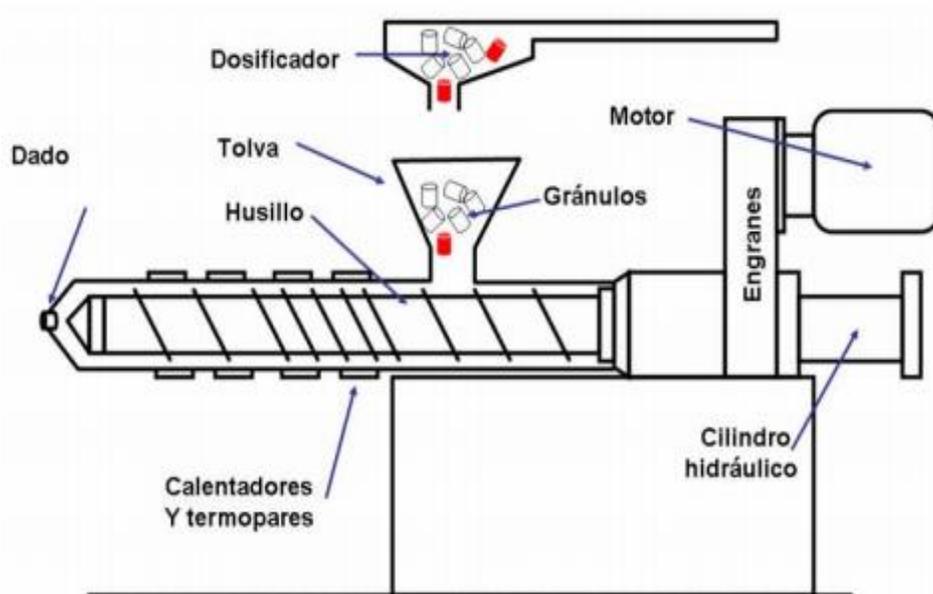


Fuente: HERRERA, Laura y PINEDA, Jair. Evaluación de la mezcla de etileno vinil acetato con caucho natural o sintético, para la incorporación en la formulación de suelas y cintas de calzado de la compañía Croydon Colombia S.A. Ingeniería Química. Bogotá. Fundación Universidad de América, Facultad de ingeniería. 2018. Pág. 42

**1.5.4 Extrusora.** Se emplea en diversos procesos, es un equipo conformado por un dosificador, tornillo sin fin o tornillo de Arquímedes, una boquilla de forma definida y un cilindro hidráulico como se observa en la figura 12. Las materias prima ingresa al dosificador donde, mediante una tolva ingresa al tornillo sin fin el cual funciona mediante un cilindro hidráulico. Al ingresar la mezcla al tornillo sin fin este la empuja hasta el final del recorrido donde se encuentra una abertura de dimensiones específicas.

<sup>68</sup> ANÓNIMO. Calandrado. Etapas de calandrado.[En línea: 11/12/2018] Disponible en: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/10/calandrado.html>

Figura 12. Diseño general extrusora



Fuente: GÓMEZ, Jimmy. GUTIÉRREZ, Jorge. Diseño de extrusora para plástico. Tecnólogo en mecánica. Pereira. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. 2007 Pág. 17.

**1.5.5 Articulación y ensamblaje.** Referente a la articulación del calzado, por medio de máquinas de costura industrial se unen las partes cortas y troqueladas, con el propósito de obtener el corte preparado para su ensamblaje. Por otro lado, el ensamblaje se trata de la unión de las piezas articuladas, con las suelas vulcanizadas y la cinta completando el producto para la finalmente ser vulcanizado.

Figura 13. Máquina guarnecedora



Fuente: CELTA TRADE PARK. Máquina para la fabricación y reparación de calzado. [En línea: 11/12/2018] Disponible en internet: <http://www.conmilenioitda.com/productos-milenio-calzado.html>

## 2. DIAGNÓSTICO

Este capítulo se divide en dos partes, en la primera se describe la producción actual de Croydon Colombia S.A en conjunto con las operaciones involucradas en la generación del subproducto, con el fin de identificar el porcentaje de pérdida mensual. En cuanto a la segunda parte, se presenta un diagnóstico del estado del subproducto en base al comportamiento reométrico después del tiempo de almacenado.

### 2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Actualmente Croydon Colombia es uno de los mayores productores de bota de caucho y calzado convencional, entre los productos más conocidos se encuentran los GOMOSOS, DISCOVERY, bota ROYAL. Su elaboración requiere de diversas operaciones, como mezclado, túnel de enfriamiento, calander, extrusión, articulación, ensamblaje y vulcanización dependiendo del producto a fabricar, algunos de los procedimientos nombrados generan un subproducto denominado *filler*, dicho subproducto corresponde a caucho crudo. Uno de los principales procesos involucrados es el de recorte de la cinta protectora en el sector de ensamblaje de calzado convencional.

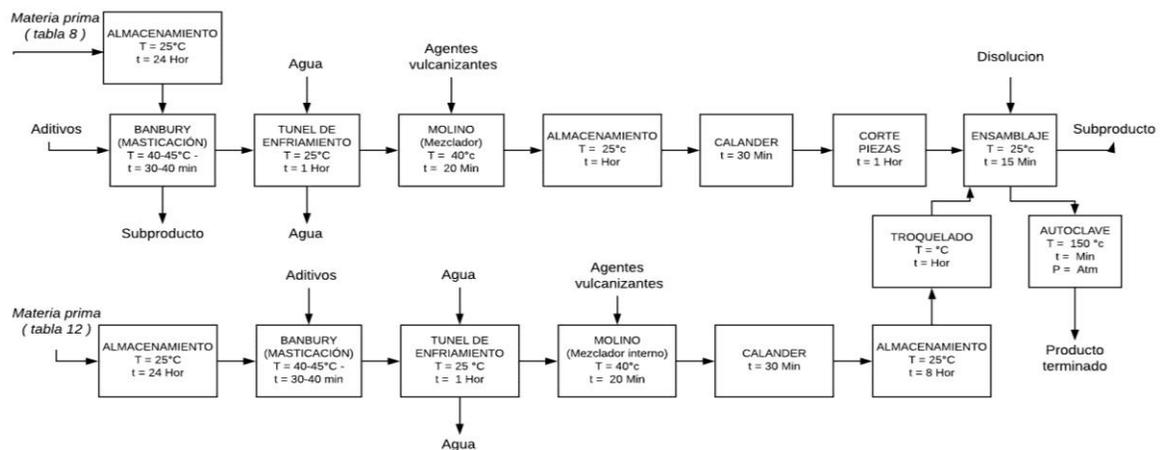
Para tener una mayor claridad en la obtención del subproducto, es indispensable conocer las áreas de producción en la compañía; En consideración con la recepción de la materia prima, la calidad juega un papel muy importante, debido a que existe una relación directa con el producto. Con el propósito de evitar un efecto negativo en el proceso, se toma una alícuota sometida a diversos ensayos para verificar su calidad y aprobar su ingreso al proceso. Una vez verificada, se almacena para posteriormente ser dosificada y llevada a la primera operación de transformación;

La magia de la fabricación del producto con base en caucho inicia con el mezclado en el molino interno o también llamado molino Banbury, donde se depositan en primer lugar los cauchos naturales y sintéticos seguido de los diferentes aditivos como antioxidantes, antiozonantes, cargas, antidegradantes, ceras en las proporciones indicadas según corresponda. La mezcla llega a alcanzar unos 130°C haciéndola propensa a la prevulcanización, por lo que el siguiente paso es la disminución de la temperatura mediante un túnel de enfriamiento, donde la mezcla es enfriada por una corriente de agua hasta adquirir una temperatura ambiente. A continuación, ingresa al molino externo donde se añade el agente vulcanizante que por lo general es azufre, para obtener el caucho acelerado.

El principal objetivo de este proyecto es realizar la incorporación del filler en dos secciones de la bota de caucho: la caña y la suela, por lo que hace necesario detallar ambos procesos. Acerca de la fabricación de la caña de la bota de caucho

(gráfico 1 y 2) una vez obtenido el caucho acelerado, la siguiente operación es el calander, donde se forma una lámina compuesta por dos placas de caucho con una placa de fibra o textil en medio, para brindar mayor resistencia. Luego es trasladada a la troqueladora donde se cortan las diversas piezas necesarias para el montaje de dicha parte de la bota y son colocadas en tablonces separados por una tela, cada una de los tablonces contiene un par de botas, finalizando así el proceso.

Gráfico 1. Diagrama de bloques del proceso de producción de bota de caucho en Croydon Colombia S.A



Fuente: elaboración propia

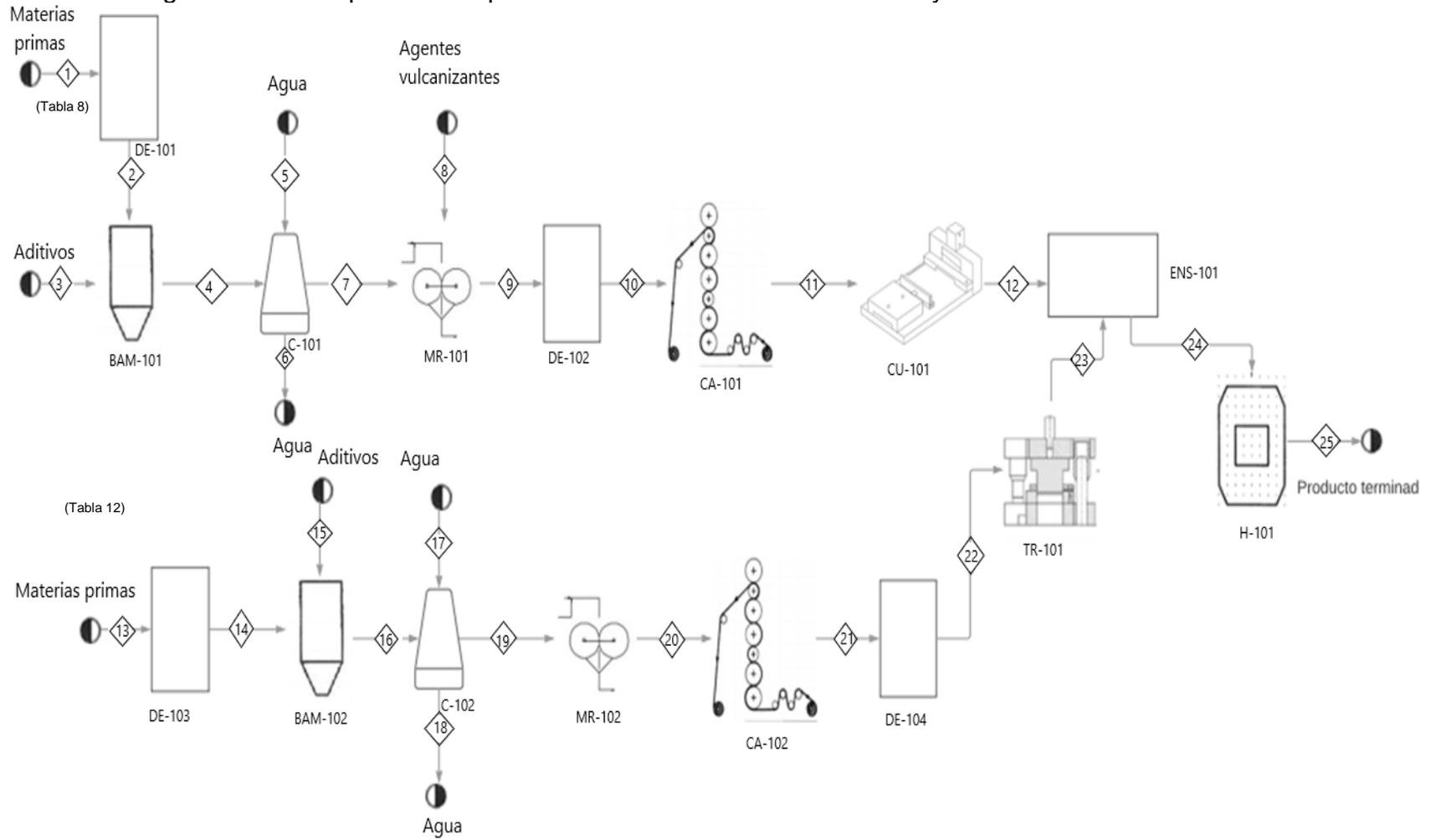
Con relación a la suela se parte de la combinación de materias primas en el molino banbury, inmediatamente la mezcla es sometida a un cámara de enfriamiento y un tiempo de reposo. Posteriormente se ingresa al molino externo donde se agregan los acelerantes, estando ya homogenizado, se toma una muestra para determinar el tiempo de vulcanización, para luego ser aprobada, se traslada al calander donde se le otorga un grabado específico al polímero, es necesario destinar un tiempo aproximadamente de ocho horas antes de ser troqueladas, debido a que se puede dar lugar a una contracción del material durante el proceso de vulcanización. El último paso se ejecuta de forma manual con asistencia de un molde que tiene la forma y el tallaje requerido adhiriendo cada una de las piezas empleando un rodillo y una solución. Ensamblada en su totalidad se introduce en una autoclave a 150°C durante una hora y treinta minutos (1:30), posteriormente se deja reposar por un tiempo de dos horas y se extrae la bota del molde, la cual pasa por un último control de calidad para ser empacada y comercializada.

Tabla 3. Convecciones diagrama PFD del proceso de producción de bota de caucho en Croydon Colombia S.A.

| Convenciones | Equipos               | Temperaturas<br>(°C) | Tiempo<br>(h) |
|--------------|-----------------------|----------------------|---------------|
| DE-101       | Depósito              | 25                   | 24            |
| BAM-101      | Molino interno        | 40 – 45              | 0,5           |
| C-101        | Túnel de enfriamiento | 25                   | 1             |
| MR-101       | Molino externo        | 80                   | 0,33          |
| DE-102       | Depósito              | 25                   | 8             |
| CA-101       | Calander              | 32                   | 1             |
| CU-101       | Corte de piezas       | 25                   | 1             |
| DE-103       | Depósito              | 25                   | 0,22          |
| BAM-102      | Molino externo        | 40 – 45              | 0,5           |
| C-102        | Túnel de enfriamiento | 25                   | 1             |
| MR-102       | Molino externo        | 80                   | 0,33          |
| CA-102       | Calander              | 32                   | 1             |
| DE-104       | Depósito              | 25                   | 8             |
| TR-101       | Troqueladora          | 25                   | 2             |
| ENS-101      | Ensamblaje            | 25                   | 0,25          |
| H-101        | Autoclave             | 150                  | 2,05          |

Fuente: elaboración propia

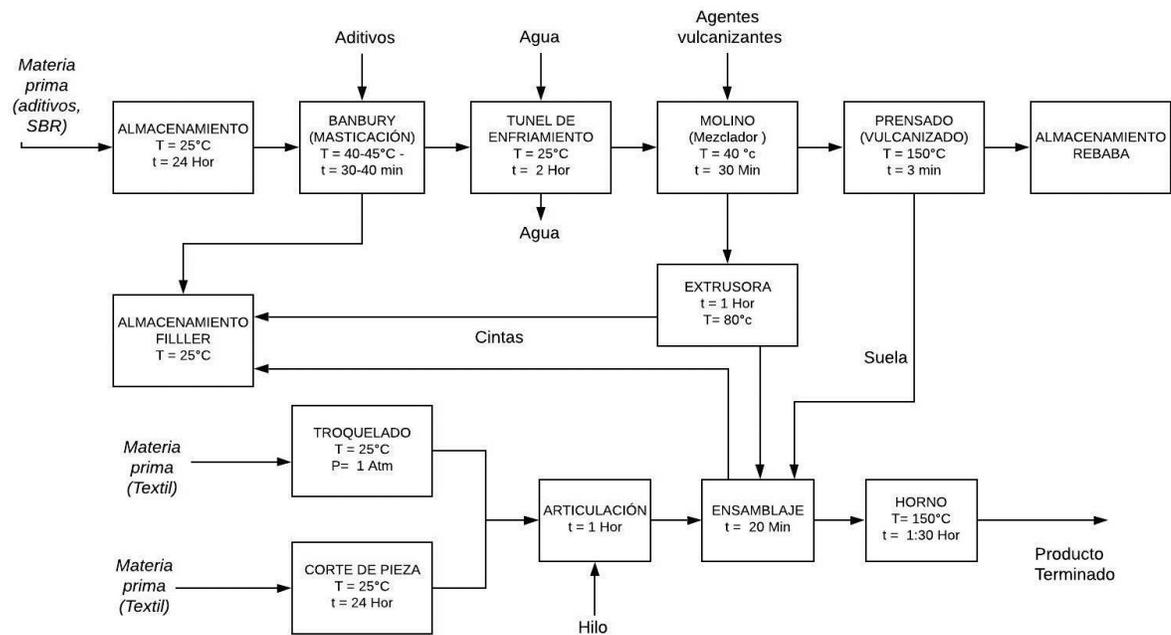
Gráfico 2. Diagrama PFD del proceso de producción de bota de caucho en Croydon Colombia S.A



Fuente: elaboración propia

Con respecto a la producción de calzado convencional (gráfico 3 y 4) donde se genera en mayor proporción el *filler*, se inicia con el corte y troquelado de las diferentes telas empleadas en la estructura del calzado, seguido de la articulación de las mismas mediante máquinas tradicionales de costura para calzado.

Gráfico 3. Diagrama de bloques del proceso de producción de calzado convencional en Croydon Colombia S.A



Fuente: elaboración propia

Simultáneamente en otras áreas de producción de la planta se preparan las cintas en la extrusora y las suelas mediante el prensado, empleando en ambos casos caucho acelerado, el compuesto ingresa a la extrusora donde se combina, forma y diseño con colores vivos a las cintas para luego ser cortadas de forma estándar dependiendo de los requerimientos de la producción. En cuanto a las suelas, el caucho acelerado pasa a una prensa con moldes de diferentes tallajes a 150°C por un corto tiempo donde se vulcanizan y de forma manual se recorta un residuo denominado rebaba.

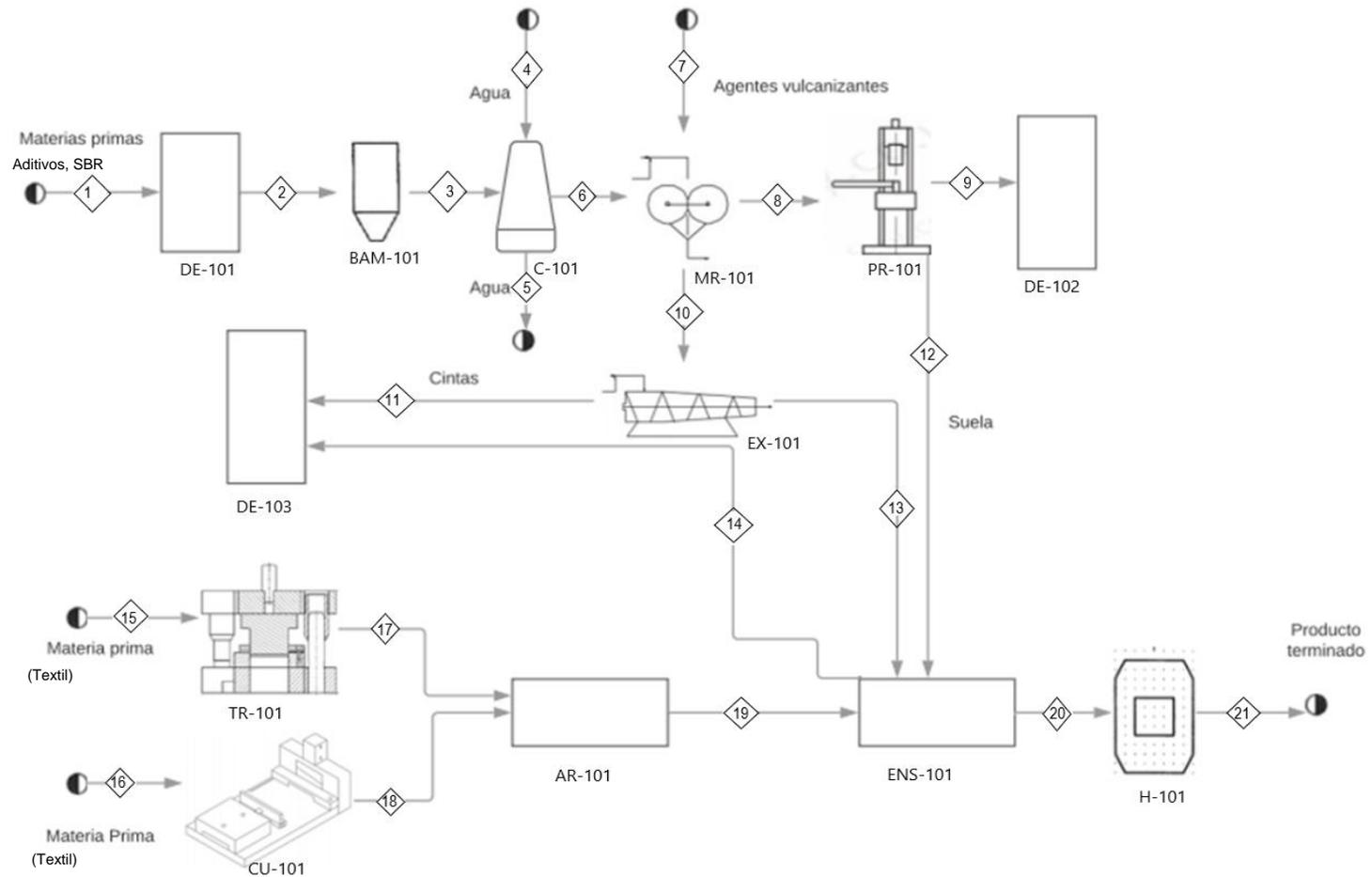
Para finalizar se llevan a las líneas de producción las telas, las cintas y las suelas para ser ensambladas empleando moldes específicos dependiendo del modelo requerido y del tallaje que se desee producir, luego son vulcanizadas en un horno durante sesenta minutos a 150°C, posteriormente son extraídos de la horma y revisado nuevamente por el departamento de calidad para ser empacados y distribuidos a diferentes puntos de venta.

Tabla 4. Convenciones diagrama PFD del proceso de producción de calzado convencional en Croydon Colombia S.A

| Convenciones | Equipos               | Temperaturas<br>(°C) | Tiempo (h) |
|--------------|-----------------------|----------------------|------------|
| DE-101       | Depósito              | 25                   | 24         |
| BAM-101      | Molino interno        | 40 – 45              | 0,5        |
| C-101        | Túnel de enfriamiento | 25                   | 1          |
| MR-101       | Molino externo        | 80                   | 0,33       |
| P-101        | Prensa                | 150                  | 4          |
| DE-102       | Depósito REBABA       | 25                   | -          |
| EX-101       | Extrusora             | 35                   | 1          |
| DE-103       | Depósito Filler       | 25                   | -          |
| TR-101       | Troqueladora          | 25                   | 0,02       |
| CU-101       | Corte de piezas       | 25                   | 24         |
| AR-101       | Articulación          | 25                   | 0,5        |
| ENS-101      | Ensamblaje            | 25                   | 0,33       |
| H-101        | Autoclave             | 150                  | 2,00       |

Fuente: elaboración propia

Gráfico 4. Diagrama PFD del proceso de producción de calzado convencional en Croydon Colombia S.A



Fuente: elaboración propia

**2.1.2 Proceso de recuperación de filler.** Como se puede ver en los procesos anteriormente expuestos, la generación del subproducto de caucho crudo filler se obtiene en diferentes procesos de fabricación de la compañía; Por lo que se hace importante tomar el subproducto generado en cada una de las áreas exceptuando el del área de mezclado (aspecto granular) para ser homogenizado y agregar conservantes a la mezcla para evitar que este se quemé o afecte de forma negativa sus propiedades.

En la empresa existe un proceso estandarizado para la refinación del subproducto *filler*, es un proceso sencillo donde se recolecta el subproducto y se transporta al molino externo, donde se homogeniza y es combinado con el retardante ideal y un ácido graso, para luego pasar al calander donde se forman láminas de treinta o sesenta mm de espesor. Finalmente, el filler refinado es almacenado hasta ser requerido en pequeñas cantidades para fabricar plantillas de amarre o de refuerzo para el calzado convencional.

**2.1.3 Análisis del proceso.** Como se puede observar en el diagrama de producción de calzado convencional (Gráfico 3 y 4), hay varias zonas de obtención del subproducto de caucho crudo como es el banbury (bajas proporciones), la extrusora y ensamblaje del calzado (alto porcentaje). La concesión del filler varía dependiendo del modelo que la empresa produce, por esta razón se realizó una recopilación de datos de subproducto adquirido en el mes de noviembre de 2018 (gráfico 5).

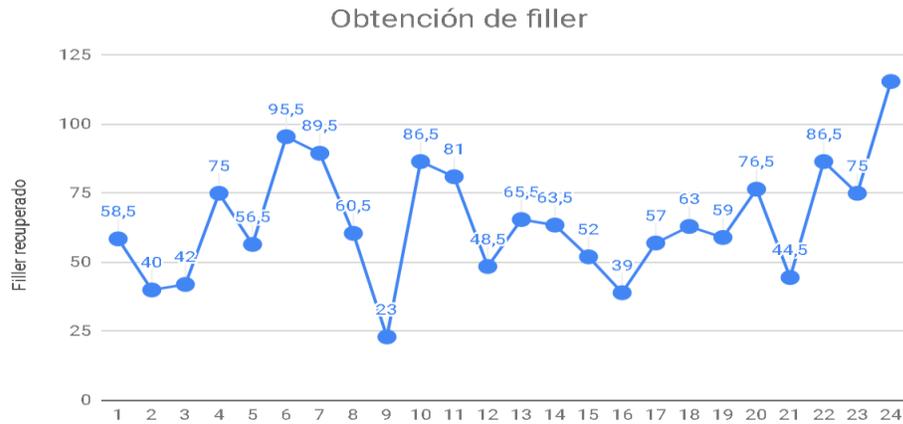
Tabla 5 Caucho crudo producido en la compañía de forma diaria

| Fecha     | Cantidad de ingreso<br>Kg | Filler<br>Kg | Cinta Blanca<br>Kg | Cinta de fricción<br>Kg |
|-----------|---------------------------|--------------|--------------------|-------------------------|
| 26-Nov-18 | 115                       | 76,5         | 12                 | 26,5                    |
| 27-Nov-18 | 70,5                      | 44,5         | 10                 | 16                      |
| 28-Nov-18 | 125                       | 86,5         | 12                 | 26,5                    |
| 29-Nov-18 | 117                       | 75           | 21                 | 21                      |
| 30-Nov-18 | 143                       | 115,5        | 15                 | 12,5                    |

Fuente: elaboración propia, con base en. CROYDON COLOMBIA S.A Cuarto de control de desperdicios.

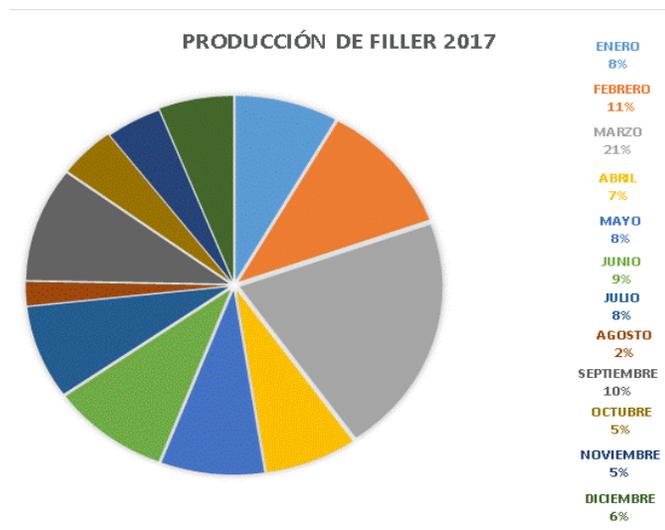
En la tabla 5 obtenida del área de control de desperdicios, se estima la cantidad de caucho crudo ingresado de forma diaria, el cual está dividido en filler, cinta blanca y cinta de fricción. El primero es el caucho crudo destinado al proceso de refinado el cual será tratado y empleado en este proyecto, el segundo corresponde a un cinta blanca sin ningún viso de color o entretela, la cual en caso de ser generada en alguna área de la empresa fácil de incorporar el proceso y por último una cinta de fricción la cual contiene una entretela por lo que es muy difícil de tratar.

Gráfico 5 Producción de filler mes de noviembre 2018.



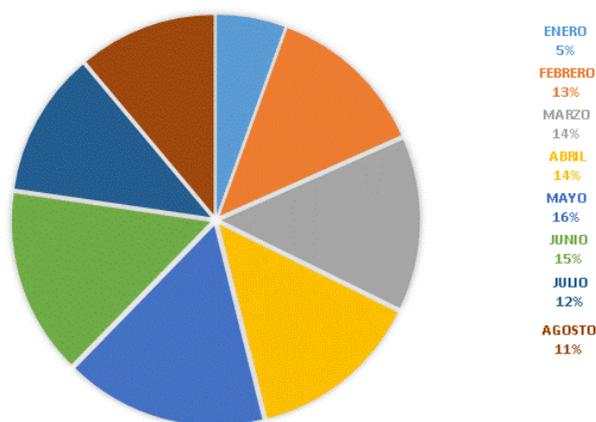
Fuente: elaboración propia, con base en. CROYDON COLOMBIA S.A Cuarto de control de desperdicios.

Gráfico 6. Inventario de filler



6A .Producción del subproducto año 2017

### PRODUCCIÓN DE FILLER 2018



### 6B. Producción del subproducto año 2018

Fuente: elaboración propia, con base en. CROYDON COLOMBIA S.A .Departamento de costos.

Como se puede apreciar en el gráfico 6.A en el año 2017 se obtuvo un amplio inventario del subproducto, puesto que se ensambló una gran cantidad de pares del diseño denominado DISCOVERY, el modelo contiene una cinta de color blanco con un diseño de colores vivos como rojo y/o azul ubicada entre el corte y la suela. Con relación al año 2018 gráfico 6B la generación de caucho crudo disminuyó en gran medida, pero sin lugar a duda representa un alto porcentaje de pérdidas para el proceso.

## 2.2 RESULTADOS DEL DIAGNÓSTICO

A causa de la alta producción de filler generado especialmente del empalme del calzado convencional de forma diaria en la empresa, se busca determinar el porcentaje de pérdida en la producción actual.

La principal causa de la obtención de filler es el corte de la cinta posicionada alrededor de la estructura del zapato, debido a que el tallaje del calzado varía entre las tallas 34 - 43 y es necesario realizar un corte de forma estándar por cada dos tallas, es decir, se secciona una cinta de determinado tamaño que puede ser ensamblada, ya sea, en la talla 34 o en la 35, en ese orden de ideas, se fragmentan 5 tamaños diferentes de cintas (figura 14) generando en promedio 2.7 a 3.2 g de subproducto por cada cinta.

Figura 14. Cintas protectoras.



Fuente: Elaboración propia

El porcentaje se halla de la siguiente forma se tomaron el peso de cerca de 4 pares de cintas por cada uno de los 5 tamaños, posteriormente son llevadas a líneas de producción donde se articulan las piezas del producto y se obtuvieron del recortes en cada uno de los casos, nuevamente se pesaron y se identificó la diferencia del subproducto con relación al tamaño total de la cinta. Finalmente se promedian ambos pesos y se emplea la ecuación 1 teniendo como resultado los valores observados en la tabla 6.

Ecuación 1. Porcentaje de pérdida.

$$\% \text{ de pérdida} = \frac{\text{Peso del subproducto}}{\text{Peso total de la cinta}} \times 100$$

Mensualmente cambia la cantidad de pares comercializados, pero en promedio se distribuyen cerca de 2300 pares, los cuales requieren en promedio 12,000 Kg de cintas de para ser ensambladas en el calzado, lo que quiere decir que se produce cerca de un 24.03 % de pérdida/Mensual.

Tabla 6. Identificación porcentaje de pérdida

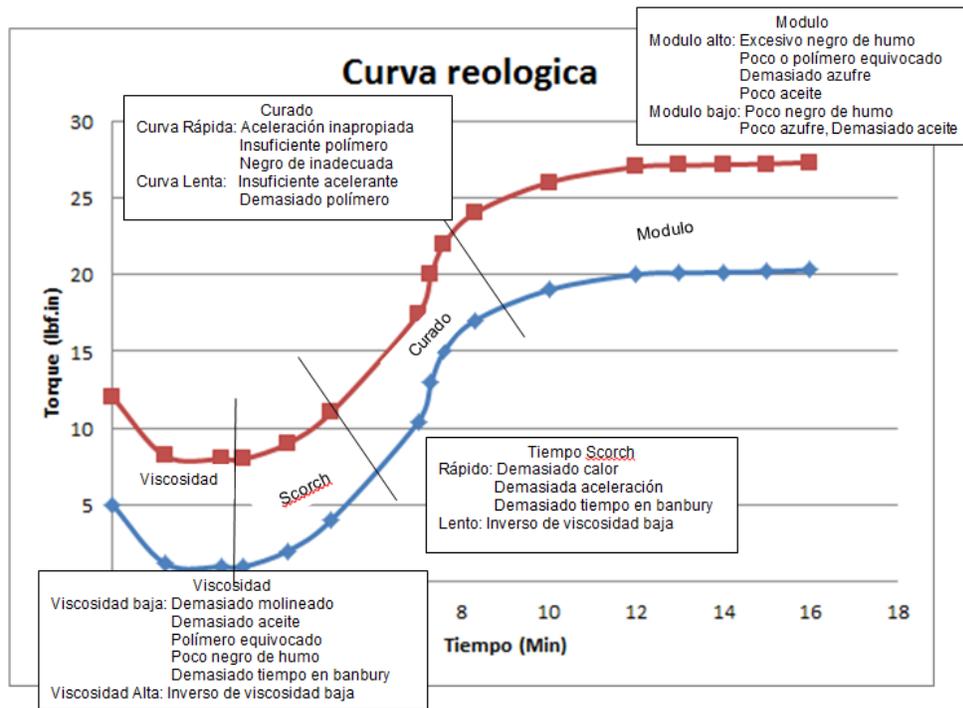
| Tallaje | Longitud de la cinta<br>cm | Peso de la cinta<br>g | Peso de par de cintas<br>g | Sobrante<br>g | Porcentaje de perdida<br>% |
|---------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|----------------------------|
| 34-35   | 58                         | 55,6                  | 111,2                      | 2,8           | 5,04                       |
| 36-37   | 60                         | 59,6                  | 119,2                      | 3,1           | 5,20                       |
| 38-39   | 64                         | 60,68                 | 121,36                     | 3             | 4,94                       |
| 40-41   | 66                         | 63,7                  | 127,4                      | 2,7           | 4,24                       |
| 42-43   | 68                         | 64,9                  | 129,8                      | 3,2           | 4,93                       |

Fuente: elaboración propia

**2.2.1 Reometrías del filler.** La curva reológica de un compuesto ofrece información acerca del comportamiento de la mezcla a lo largo del periodo de vulcanización. Según URREGO<sup>69</sup>, la variable afectada tras el almacenamiento del caucho es el tiempo Scorch (inducción), debido a que el grado de reticulación del compuesto aumenta a razón del tiempo de almacenamiento, de igual forma, se relaciona con los radicales sulfídicos formados, en el inicio del proceso por presencia del acelerante. Durante el almacenamiento también se afectan las propiedades mecánicas de la mezcla en especial la viscosidad<sup>70</sup> y dureza del material.

Como se puede observar en la Figura 15 cada uno de los tiempo nombrados en la sección 1.4.10.2 corresponde a al cambio en las propiedades del polímero tales como, viscosidad, tiempo schorch, curado y módulo.

Figura 15. Cambio de las propiedades mecánicas (tiempos de curado).



Fuente: elaboración propia, con base en. CROYDON COLOMBIA S.A Laboratorio de calidad de la empresa

<sup>69</sup> URREGO Op.cit Pág 35

<sup>70</sup> FELIU, Jose, Los latices, En: SLT Caucho, 2015, N°5, Pág 18-23

**2.2.2 Análisis de la Reometrías.** Con el propósito de identificar el efecto que conlleva el almacenamiento en una pieza que contiene el conservante (ANEXO B), se tomaron de forma aleatoria diferentes fragmentos de caucho crudo con lapso de tiempo determinado, los cuales fueron sometidos a análisis reométrico a 150°C (gráfico 7) obteniendo como resultado una pequeña variación los tiempos de vulcanización presentes a lo largo de la curva reológica.

A través de la literatura se identificó el principal efecto y función del retardante en la mezcla que en este caso es evitar el curado prematuro del polímero, sintetizando el efecto del acelerante y sin causar mayor consecuencia en el grado de entrecruzamiento<sup>71</sup>. El conservante cumple diversas funciones como evitar el proceso de envejecimiento del caucho o en el cambio de color del compuesto. Según el instituto de investigación del caucho<sup>72</sup> en la india, el PVI agregado al caucho para prevenir la pre-vulcanización no genera un cambio apreciable en las propiedades físicas del subproducto.

De acuerdo con la literatura y en base a los estudios realizados por URREGO y FELUI la curva reométrica se ven afectada tanto en el tiempo de inducción como en el tiempo scorch a raíz del almacenamiento, con la disminución en la viscosidad del compuesto y dificultad en el acoplamiento del compuesto al proceso, respectivamente.

En vista de esto, dicho cambio NO es causado por el retardante ideal (PVI) ni el ácido graso adicionado en la proceso de refinación del caucho crudo, la variación reológica es ocasionada por el tiempo de almacenamiento del subproducto, debido a que este se encuentra a la intemperie propenso al constante contacto con pequeñas cantidades ozono presentes en el aire generando una reacción oxidativa, también el envejecimiento de los rayos UV afecta la curva aumentando o disminución el módulo elásticos del polímero<sup>73</sup>. Con el almacenamiento por un prolongado periodo el subproducto está expuesto a condiciones de envejecimiento ambiental ocasionando un aumento la rigidez y un descenso en la viscosidad del material.

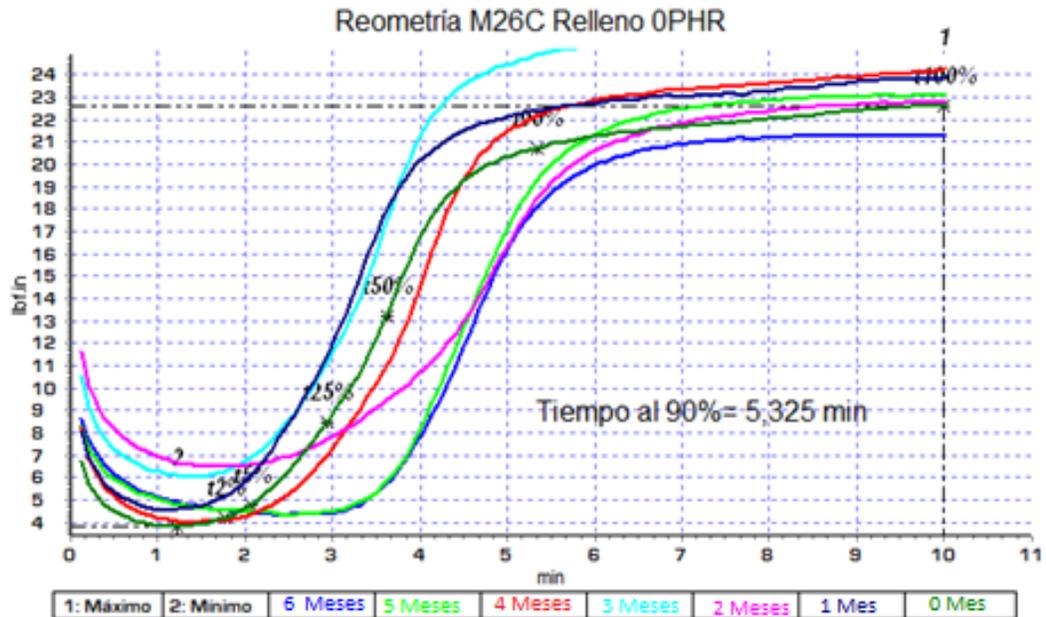
---

<sup>71</sup>ANU Mary Joseph, BENNY George, MADHUSOODANAN AND ROSAMMA Alex, Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization. Rubber Science. 21 de enero de 2015. Vol 28. 99-100.

<sup>72</sup>ANU Mary Joseph, BENNY George, MADHUSOODANAN AND ROSAMMA Alex, Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization. Rubber science. 21 de enero de 2015. Vol. 28. 82-121.

<sup>73</sup>. VELÁSQUEZ, Sandra. GIRALDO, Diego. ZAPATA, Natalia. Propiedades mecánicas bajo compresión y resistencia al desgaste abrasivo de piezas gruesas de caucho acrilonitrilo. Dialnet. 29 mayo 2015. Vol 24 N° 40. Pág. 69-82.

Gráfico 7. Cambio en las Reometrías de filler almacenado



Fuente: elaboración propia Croydon Colombia S.A. Reómetro Monsanto

En la gráfica 7 se observan el estudio reométrico realizado a diferentes fragmentos de caucho crudo almacenado, con relación a las curvas de los compuestos con 1 mes, 3 meses, 4 meses y resiliencia almacenadas presentaron un comportamiento estándar (SBR) hasta lograr la estabilidad del compuesto lo que se traduce en la estabilidad de la propiedades mecánicas del polímero después de realizar la vulcanización. En el caso de las curvas que presentan 5 y 6 meses de almacenamiento presenta un desplazamiento hacia el costado derecho causado por un exceso de conservante adicionado<sup>74</sup>, aumentando el tiempo de inducción del polímero, también, poseen un menor tiempo de almacenamiento.

A partir de los datos obtenido en el estudio reométrico (tabla 7) del caucho crudo almacenado por diferentes periodos de tiempo, se puede apreciar mediante la desviación estándar (ecuación 2) una variación del 0.673 para el tiempo scorch, 0.617 en el tiempo óptimo de vulcanización y 0.563 en el transcurso final del proceso de entrecruzamiento.

<sup>74</sup>EIRICH, Frederick R. Science and tecnology of rubber. Edición 1. New York. Academic press. 1978.405

## Ecuación 2. Desviación Estándar

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Fuente: CANDANOSA.Carlos, GUILLEN. Javier, LARA. Alicia, Guía para examen extraordinario. Ciudad de México. Universidad Nacional Autónoma de México. 2008. Pág 14

Donde n corresponde a la cantidad de ensayos realizados,  $x_i$  dato seleccionado y  $\bar{x}$  media aritmética. Esta es una de las medidas de variabilidad más usadas y de gran importancia, ya que, al implementarla, si el resultado obtenido es un valor pequeño, significa que los datos obtenidos se encuentran sobre la media aritmética o también llamado promedio, si por el contrario el resultado es grande, se supone una dispersión de los datos obtenidos<sup>75</sup>.

Tabla 7. Estudio reométrico del filler.

| Muestra | ML<br>(Lbf/in<br>n) | MH<br>(Lbf/in) | Tp U<br>°C | Tp L<br>°C | t 2%<br>Min | t 50%<br>Min | t 90%<br>Min |
|---------|---------------------|----------------|------------|------------|-------------|--------------|--------------|
| 172     | 4,3                 | 21,3           | 154        | 150        | 3,22        | 4,6          | 5,83         |
| 173     | 4,3                 | 23,1           | 149        | 150        | 3,2         | 4,61         | 5,94         |
| 174     | 4                   | 24,3           | 150        | 150        | 2,08        | 3,97         | 5,41         |
| 175     | 6                   | 26,4           | 153        | 150        | 1,84        | 3,51         | 4,92         |
| 177     | 6,5                 | 22,8           | 152        | 150        | 2,32        | ,76          | 6,36         |
| 178     | 4,5                 | 23,9           | 154        | 150        | 1,6         | 3,23         | 4,79         |
| 179     | 3,8                 | 22,6           | 150        | 150        | 1,74        | 3,61         | 5,33         |

Fuente: elaboración propia, con base en. CROYDON COLOMBIA S.A Laboratorio de calidad.

A modo de resumen con relación a la primera parte, se obtiene un porcentaje de pérdida de  $\frac{24,03\%}{mensual}$  en insumo que representa una alta pérdida para el proceso, debido a que el kg de filler tiene un costo en promedio de \$8.316 COP/kg.

Por la segunda parte, la baja variación mostrada en la curva reométrica se debe al efecto del envejecimiento ambiental y envejecimiento UV. En vista de que la variación no supera 1 minuto, se tomarán diferentes cantidades de filler similares de diferentes tiempos para ser homogeneizado empleados en la pre-experimentación y experimentación.

<sup>75</sup> GIRALDO. Op.cit P 33

### 3. FORMULACIONES ESTÁNDAR DE LA MEZCLA

Los compuestos destinados para la fabricación de las piezas de la bota, se centran en la funcionalidad o zona a la cual se va a incorporar. Existen diferentes tipos de caucho con diversas características que cumplen las propiedades requeridas. A Continuación se presentan los diferentes cauchos y aditivos empleados para la fabricación de caña (tabla 8) y de la suela (tabla 9).

Tabla 8. Formulación de caña

| Nombre             | Cantidad (P.H.R) |
|--------------------|------------------|
| Base elastomérica  | 60.000           |
| Antioxidante       | 1.600            |
| Ayudas del proceso | 12.692           |
| Activadores        | 0.084            |
| Cargas             | 76.000           |
| Colorantes (MASD)  | 33.000           |
| Vulcanizantes      | 1.77             |

Fuente: elaboración propia, con base en. CROYDON COLOMBIA S.A Departamento de Compuestos

Tabla 9. Formulación de suela

| Nombre              | Cantidad (P.H.R) |
|---------------------|------------------|
| Base elastomérica   | 15.922           |
| Agentes Reforzantes | 3.567            |
| Antioxidante        | 0.395            |
| Ayudas del proceso  | 2.323            |
| Lubricantes         | 0.701            |
| Activadores         | 0.509            |
| Cargas              | 14.012           |
| Colorantes (MASD)   | 21.336           |
| Vulcanizantes       | 2.290            |

Fuente: elaboración propia, con base en. CROYDON COLOMBIA S.A Departamento de Compuestos

Como se había mencionado anteriormente, las características del polímero se basan en el elastómero principal y los diferentes aditivos que efectúan la acción del mismo. A partir de la experimentación realizada en la compañía se logró determinar que al incorporar el subproducto, en la formulación estándar de la suela, el copolímero tendía a contraer o expandir su tamaño luego de ser vulcanizado.

### 3.1 VERIFICACIÓN DE MEZCLA

Al no tener datos teóricos se decide realizar una verificación del comportamiento del polímero al ser vulcanizado. Se inició con el mezclado en diferentes fracciones de filler (calzado convencional), el filler obtenido del proceso de mezclado banbury y la mezcla base de la suela como se puede observar en la tabla 10.

Tabla 10. Mezclas de verificación

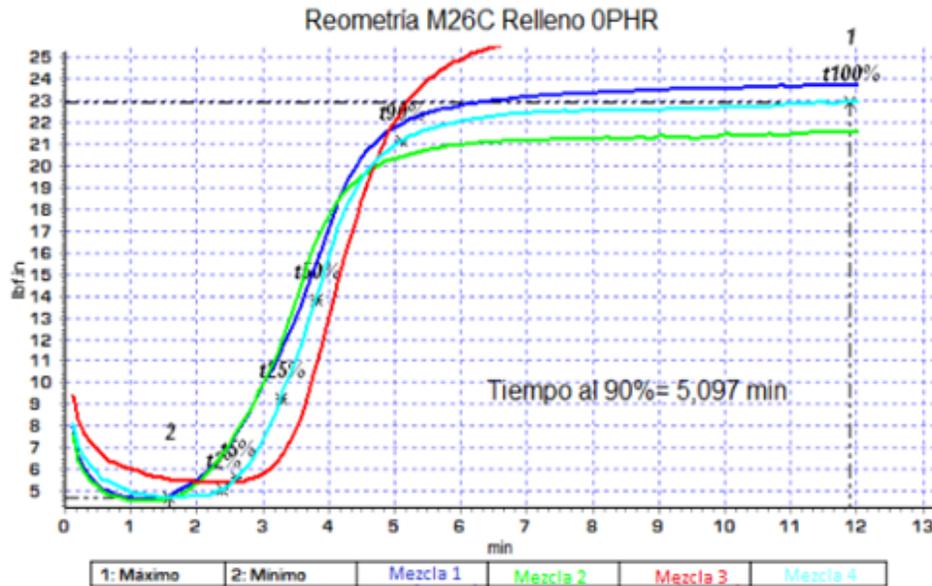
| Mezcla   | Filler<br>% | Z-8<br>% | Filler banbury |
|----------|-------------|----------|----------------|
| Mezcla 1 | 100         | -        | -              |
| Mezcla 2 | 85          | -        | 15             |
| Mezcla 3 | 55          | 30       | 15             |
| Mezcla 4 | 30          | 70       | -              |
| Mezcla 5 | 25          | 50       | 25             |
| Mezcla 6 | 20          | 50       | 30             |
| Mezcla 7 | 20          | 60       | 20             |

Fuente: elaboración propia

El filler empleado en las mezclas anteriores tanto del banbury como del calzado convencional, se formó a partir de subproducto con diferentes tiempos de almacenamiento, con la finalidad de emplear la mayor cantidad de manera rentable. Como se puede ver en el capítulo anterior es posible llevar a cabo la homogeneización de diferentes cauchos crudos debido a que la edad del caucho afecta en pequeña medida el comportamiento reométrico. La reología muestra que el producto logra alcanzar la densidad de entrecruzamiento en su totalidad, pero la curva tiene la característica de estabilizar lentamente, lo que se traduce en dificultades para alcanzar propiedades estables.

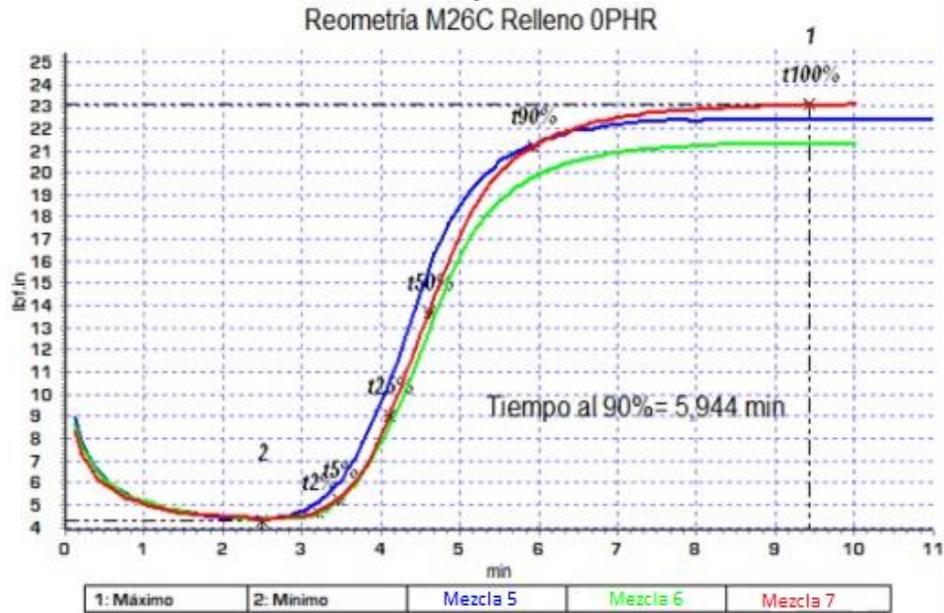
La verificación se realizó únicamente con la mezcla de la suela, ya que el compuesto principal para la fabricación de la caña, es similar a la formulación empleada para la elaboración de cintas de calzado convencional.

Gráfico 8. Reometrías mezclas N° 1, 2, 3 y 4.



Fuente: elaboración propia

Gráfico 9. Reometrías mezclas 5,6 y 7.



Fuente: elaboración propia

Al realizar la homogeneización con la mezcla base empleada para la zona correspondiente a la suela, se pudo observar que al someter al proceso vulcanización tiende a contraerse ocasionando un cambio de tamaño, debido a la baja compatibilidad del producto base con el subproducto ingresado. En este

orden de ideas, surgió la necesidad de cambiar el caucho base de la mezcla correspondiente para la sección de la suela.

### 3.2 SELECCIÓN DE CAUCHO BASE

La realización del segundo objetivo depende de diferentes variables como son el tipo de caucho a emplear y los diferentes porcentajes de subproducto a incorporar, por ende, se realiza una consulta bibliográfica acerca de los diferentes tipos de caucho empleados en la industria para la fabricación de las suelas de botas de caucho con grado de abrasión. Cabe aclarar que la formulación de la caña se mantendrá de forma estándar según Croydon Colombia S.A.

Los elastómeros de alto consumo a nivel mundial se caracterizan por tener alta resistencia a la tracción y a la abrasión, como es el caso de los cauchos sintético (IR, SBR, BR, CR, NBR) o el caucho natural<sup>76</sup>.

Tabla 11. Propiedades mecánicas del caucho a selección.

| Propiedades mecánicas | Unidad          | SBR | IR  | BR  | CR  | NBR |
|-----------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Tensión               | Mpa             | 7   | 20  | 3   | 12  | 7   |
| Elongación            | %               | 400 | 300 | 450 | 350 | 250 |
| Dureza                | Shore A         | 40  | 35  | 40  | 20  | 30  |
| Abrasión              | mm <sup>3</sup> | B   | E   | E   | B   | B   |
| Envejecimiento        | %P              | B   | B   | B   | M   | T   |
| Flexibilidad          | Ciclos          | M   | E   | M   | M   | B   |

Fuente: elaboración propia

\* T: Medio, B: Bueno, M: Muy Bueno, E: Excelente

Los cauchos que presentan mejor resistencia a la abrasión, son los compuestos IR (Poliisopreno sintético) y el BR (Polibutadieno), por lo que se seleccionaron dos nuevos factores económicos y compatibilidad que permiten tener una mejor decisión en la selección del polímero a empleador.

<sup>76</sup>RIBA ROMEVA. Carles. Selección de materiales en diseño de máquinas. Elastómeros termoplásticos, Edición: 1, Barcelona. Universidad Politécnica de Catalunya. S. L. Eneer 2008. Pág 218

**3.2.1 Análisis de compatibilidad.** En relación con la compatibilidad según BALART, el BR contiene propiedades similares al SBR<sup>77</sup> al mezclarse se logra mejorar diferentes propiedades como la abrasión, además de presentar dobles enlaces que aportan estabilidad ambiental y térmica. El poliisopreno contiene altas propiedades de abrasión, pero al ser atacado por el oxígeno se convierte en un artículo blando y muchas veces pegajoso<sup>78</sup>. Por otra parte, el costo del IR es de \$ 12.460 COP/Kg y el del Polibutadieno de \$10,800 COP/Kg. A partir de lo anterior se decide optar por la seleccionar el Polibutadieno para elaborar la mezcla base la suela.

Como se había mencionado en el capítulo 1 sección 1.2.2.1 al realizar una mezcla de SBR con BR se puede llegar a reemplazar hasta un 40-50% generando un aumento en las propiedades. El Polibutadieno empleado contiene una alta cantidad de enlaces 1,4 cis, al contener una mayor contenido de enlaces (mayor pureza 93-95%) presentan propiedades más elevadas en las pruebas de tracción, desgarró, abrasión y alargamiento.

A continuación en la Tabla 12 se presenta la formulación con base al caucho polibutadieno y los diferentes aditivos necesarios para obtener una mezcla apropiada.

Tabla 12. Modificación de formulación para la suela de caucho

| Nombre              | Cantidad (P.H.R) |
|---------------------|------------------|
| Base elastomérica   | 10.904           |
| <b>SUBPRODUCTO</b>  | 52.000           |
| Agentes Reforzantes | 4.907            |
| Antioxidante        | 0.701            |
| Ayudas del proceso  | 1.538            |
| Lubricantes         | 0.210            |
| Cargas              | 5.452            |
| Colorantes (MASD)   | 35.050           |
| Vulcanizantes       | 2.105            |

Fuente: elaboración propia

<sup>77</sup>JUAREZ, David. BALART, Rafael. FERRANDIZ, Santiago Estudio y análisis de los polímeros derivados del estireno-butadieno. Revista de investigación: ciencias.30 de octubre 2010. Pág 4 Bogotá, 2012.

<sup>78</sup>MANDELBAUM, Op.cit

## 4. PRE EXPERIMENTACIÓN

La pre-experimentación consiste en reconocer cualitativamente el comportamiento del subproducto al ser homogeneizado con el compuesto de la caña o la suela. Se determinó que es pre experimentación, ya que no se tienen datos números como tal, pero sí revisiones visuales indispensables para la toma de decisiones.

### 4.1 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN CUALITATIVA DE LAS MEZCLAS SIN VULCANIZAR

La preparación cualitativa de la mezcla consiste en la elección de un compuesto según su afinidad, comportamiento reométrico y aspecto al mezclarse.

**4.1.1 Recolección de filler.** Se toma de forma proporcional filler de todas las áreas (Banbury, extrusora, ensamblaje) y de diversos tiempos de almacenamiento para ser mezclado en un molino externo en un tiempo promedio de 10 minutos. Para garantizar que la experimentación se llevará a las mismas condiciones, se tomará la mitad de la mezcla para ser homogenizada con el compuesto base de la caña y otra mitad con el polímero de la suela.

El filler se refina empleado las cintas de calzado convencional, la extrusora y el ensamblaje dejando por fuera el filler contenido del banbury por su aspecto granular. Para el desarrollo de este proyecto en la zona de la caña se incorpora el filler refinado debido a que al realizar las mezclas que incluían el filler del banbury observan protuberancias que no son bien vistas en la calidad del proceso, para la zona de la suela se aprovechara el filler de todas las zonas.

Figura 16. Mezcla de filler



Fuente: elaboración propia

**4.1.2 Mezclado.** Luego de obtener el filler necesario para elaborar ambas mezclas, se tomaron diferentes porcentajes de filler para incorporar en la suela y en la caña como se puede en la siguiente tabla.

Tabla 13. Porcentajes de filler a incorporar.

| Mezclas   | Filler |      | Filler banbury |      | Z-821 |     | Polibutadieno |     |
|-----------|--------|------|----------------|------|-------|-----|---------------|-----|
|           | %      | g    | %              | g    | %     | g   | %             | g   |
| Mezcla 0  | -      | -    | -              | -    | 100   | 500 | -             | -   |
| Mezcla 1  | 10     | 50   | -              | -    | 90    | 450 | -             | -   |
| Mezcla 2  | 20     | 100  | -              | -    | 80    | 400 | -             | -   |
| Mezcla 3  | 30     | 150  | -              | -    | 70    | 350 | -             | -   |
| Mezcla 4  | 40     | 200  | -              | -    | 60    | 300 | -             | -   |
| Mezcla 5  | 50     | 250  | -              | -    | 50    | 250 | -             | -   |
| Mezcla 6  | 60     | 300  | -              | -    | 40    | 200 | -             | -   |
| Mezcla 7  | 70     | 350  | -              | -    | 30    | 150 | -             | -   |
| Mezcla 8  | 80     | 400  | -              | -    | 20    | 100 | -             | -   |
| Mezcla 9  | 90     | 450  | -              | -    | 10    | 150 | -             | -   |
| Mezcla 10 | -      | -    | -              | -    | -     | -   | 100           | 500 |
| Mezcla 11 | 2,5    | 12,5 | 2,5            | 12,5 | -     | -   | 95            | 475 |
| Mezcla 12 | 5      | 25   | 5              | 25   | -     | -   | 90            | 450 |
| Mezcla 13 | 10     | 50   | 10             | 50   | -     | -   | 80            | 400 |
| Mezcla 14 | 15     | 75   | 15             | 75   | -     | -   | 70            | 350 |
| Mezcla 15 | 20     | 100  | 20             | 100  | -     | -   | 60            | 300 |
| Mezcla 16 | 25     | 125  | 25             | 125  | -     | -   | 50            | 250 |

Fuente: elaboración propia

El polibutadieno de alta pureza al combinarse con diferentes porcentajes de ambos filler, presenta una disminución en las imperfecciones en la superficie generadas por el caucho crudo del proceso de mezclado interno.

**4.1.3 Selección de mezclas.** Una vez finalizado la homogeneización, se realizan las láminas de cada una de las mezcla de la caña, para elaborar una selección cualitativa de acuerdo a la tonalidad. Es necesario señalar que la metodología de selección se aplica únicamente para las mezclas de la caña; La metodología del compuesto la suela se realizará empleando los porcentajes suministrados en la tabla anterior.

De este modo, al evidenciar estos resultados, se decide no realizar las mezclas N° 7, 8 y 9 (descritas en la tabla 13) para evitar un desperdicio de materia prima, puesto que dichas mezclas al contener un alto porcentaje de filler y tiene a tomar un tonalidad grisácea. La única manera de alcanzar la tonalidad deseada es incrementando la cantidad de masterbatch, aumentaría los costos de la formulación.

Después de las consideraciones anteriores, la experimentación se realizará empleando las mezclas N° 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 específicamente en la caña y combinaciones N° 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16.

Figura 17. Selección de mezclas para zona de la caña.



Fuente: elaboración propia

Después de las consideraciones anteriores, la experimentación se realizará empleando las mezclas N° 0,1,2,3,4,5 y 6 específicamente en la caña y combinaciones N° 10,11,12,13,14,15 y 16.

## 5. PROPIEDADES FÍSICAS Y MÉCANICAS

A continuación, se selecciona cualitativamente el porcentaje de incorporación de filler, el cual será aprovechado en la fabricación de la bota de caucho dependiendo del área de incorporación. Para esto se realizarán los ensayos mecánicos teniendo en cuenta las Normas Técnicas Colombianas “NTC”.

### 5.1 PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE LA SUELA

**5.1.1. Metodología.** A continuación se describen los procedimientos necesarios para generar los especímenes requeridos para la evaluación de la suela.

**5.1.1.1 Dosificado.** Con base en la formulación de la Tabla 9, se pesarán e identificarán cada uno de las materias primas necesarias para fabricar el compuesto en el banbury. Con relación a la formulación, se estipula un orden específico para homogeneizar el compuesto considerando la compatibilidad de las sustancias, en general se agrega en primero el rellente, segundo las cargas reforzantes, tercero el lubricante, cuarto los antioxidantes, antiozonantes y para finalizar los activadores.

**5.1.1.2 Mezclado.** A partir del compuesto obtenido, es ingresado a un molino de cilindros lisos (ANEXO A: 10) junto con los agente vulcanizantes para homogeneizar el compuesto en su totalidad. El molino está compuesto de dos cilindros en paralelo que giran a velocidades diferentes llevando la mezcla al interior aumentando la fricción e incrementando progresivamente la temperatura del compuesto, para facilitar el mezclado. Al obtener la mezcla estándar, se procede adicionar diferentes proporciones de filler de todas las áreas para identificar el tope máximo de aceptación sin afectar la calidad. Es importante no exceder el tiempo de mezclado (10 min) debido a que se puede vulcanizar prematuramente el polímero.

**5.1.1.3 Reometría.** Mediante un reómetro (ANEXO A: 7) se analiza el comportamiento del caucho en el trayecto en el que ocurre la vulcanización como se puede apreciar en la Tabla 14. El equipo está constituido por dos platos calentados por resistencias a 150°C, la temperatura requerida para el ensayo, se toman piezas de 3cm x 3 cm x 2 cm o aproximadamente 10 gramos ingresadas en medio de ambos platos para ser sometidas un fuerza de cizalla (torque constante) reflejado mediante un grafica torque en función del tiempo de entrecruzamiento.

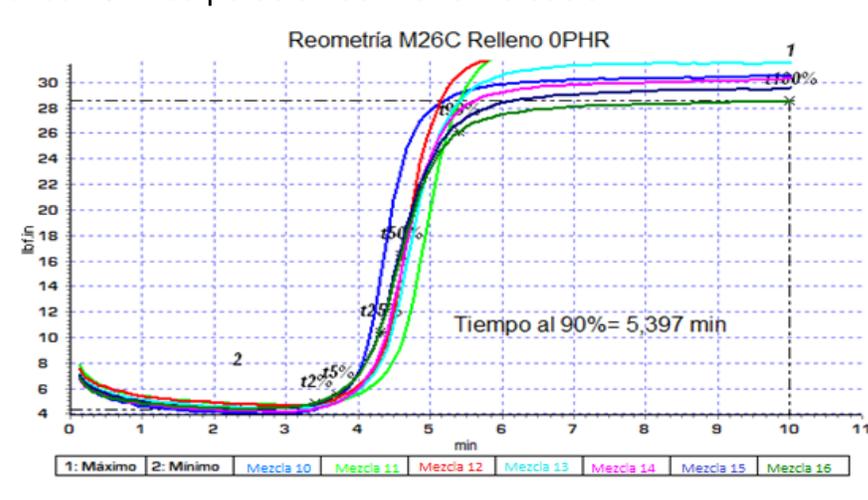
Tabla 14. Comportamiento reométrico de la suela.

| Muestra   | ML       | MH       | t 2% | t 50% | t 90% |
|-----------|----------|----------|------|-------|-------|
|           | (Lbf/in) | (Lbf/in) | Min  | Min   | Min   |
| Mezcla 10 | 4        | 30,5     | 3,43 | 4,39  | 5,01  |
| Mezcla 11 | 4,6      | 33,6     | 3,86 | 4,97  | 5,63  |
| Mezcla 12 | 4.6      | 32,7     | 3,68 | 4,7   | 5,28  |
| Mezcla 13 | 4.4      | 31,6     | 3,71 | 4,76  | 5,45  |
| Mezcla 14 | 4,2      | 30,3     | 3,6  | 4,68  | 5,38  |
| Mezcla 15 | 4,3      | 29,6     | 3,42 | 4,59  | 5,44  |
| Mezcla 16 | 4,4      | 28,5     | 3,38 | 4,6   | 5,4   |

Fuente: elaboración propia.

La información suministrada por las reometrías permite concluir que el tiempo promedio de vulcanización de la suela se encuentra aproximadamente de 5 minutos.

Gráfico 10. Incorporación de filler en la suela.



Fuente: elaboración propia.

**5.1.1.4 Vulcanizado.** Teniendo en cuenta el tiempo óptimo de vulcanización ( $t_{90\%}$ ) y con ayuda de una prensa hidráulica (ANEXO A: 9.) se llevan a cabo las probetas empleadas en el ensayos mecánicos. El equipo cuenta con diferentes moldes dependiendo de la probeta las especificaciones y dimensiones mostradas en el capítulo anterior. Para iniciar se calienta el equipo y el molde a  $150^{\circ}\text{C}$  para simular la temperatura a la cual, será expuesto en el proceso, a continuación ingresa una fragmento del polímero para iniciar el proceso de reticulación.

**5.1.2 Envejecimiento acelerado.** El deterioro ambiental y diferentes condiciones de servicio, alteran un conjunto de propiedades particulares del artículo, por lo que es necesario estimar la calidad del polímero bajo un deterioro acelerado. El tiempo seleccionado se estima a partir de la relación entre envejecimiento natural y envejecimiento acelerado mediante la ecuación 3.

Ecuación 3. Relación entre envejecimiento acelerado y envejecimiento natural.

$$RT = \frac{1}{720} AAT \cdot Q_{10}^{\frac{[T_{AA}-T_{RT}]}{10}}$$

Fuente: HERNANDEZ, Fabián. Efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas y estructurales de elastómeros comerciales: estimaciones de la degradación del polímero a largo plazo. Magister en ciencias de la ingeniería con mención en Ingeniería Mecánica. Facultad de ingeniería. 2018. Pág. 14

Donde  $T_{AA}$  es la Temperatura a la que se envejecen las probetas en el horno [°C],  $T_{RT}$  es la Temperatura a la que ocurre en envejecimiento natural [°C],  $Q_{10}$  es el Factor de envejecimiento, AAT es el tiempo en horas para el envejecimiento de las probetas en el horno [h] y RT es el tiempo real de envejecimiento (h).

Para efectos del desarrollo del proyecto se tomarán 24, 48, 96 horas, una temperatura por envejecimiento natural de 19°C (temperatura promedio Bogotá), una temperatura en el horno de 100°C, un factor de envejecimiento de 2.

Tabla 15. Relación entre envejecimiento acelerado y envejecimiento natural.

| ATT [h] | ATT[Días] | RT[Meses] | RT[Años] |
|---------|-----------|-----------|----------|
| 24      | 1         | 9         | -        |
| 48      | 2         | 18        | 1.5      |
| 96      | 4         | 37        | 3.1      |

Fuente: elaboración propia.

Como se puede observar en la tabla anterior, los tiempos seleccionados corresponden a 24, 48 y 96 horas correspondientes 9 meses, 1.5 y 3 años un mes respectivamente. El envejecimiento acelerado, no se realizará para un periodo de 96 horas, debido a que no se cuenta con disponibilidad del equipo por parte de la compañía para emplear el equipo por un fragmento de tiempo prolongado.

**5.1.3 Ensayos mecánicos.** Por medio de los ensayos mecánicos se hará una verificación de la calidad de la mezcla mediante los ensayos de abrasión, dureza, densidad y flexión de Ross. Seguido de una comparación de los valores para determinar qué tanto afecta el porcentaje de subproducto incorporado en cada una

de las mezclas tras un tiempo de envejecimiento de 24 y 48 horas a una temperatura de 100°C<sup>79</sup>.

**5.1.3.1 Resistencia a la abrasión.** Las probetas empleadas para realizar la medición de dicha propiedad fueron comprimidas en una prensa hidráulica acompañada de dos resistencias térmicas; Se fabricarán tres probetas por cada una de las mezclas (tabla 13), según lo estipula en la norma técnica colombiana NTC 4811- 502<sup>80</sup>, determinando el desgaste que sufre la suela del producto a lo largo de su vida útil y comprobar si es viable la incorporación del subproducto a la suela de la bota de caucho.

Para iniciar el ensayo se toma el peso de la probeta, se fija al soporte, posteriormente se lleva al inicio de la tela esmeril, se pone en marcha el cilindro a una velocidad constante, luego se somete a contacto directo con la pieza y el cilindro, iniciando el recorrido y desplazándose de forma lateral hasta recorrer toda la superficie del cilindro, al finalizar el trayecto se toma el peso y se determina el cambio de área mediante la ecuación 4, los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 16.

Ecuación 4. Fórmula de la abrasión.

$$A = \frac{\Delta m \times S_0}{\rho \times S}$$

Fuente: INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado. Resistencia a la abrasión: ICONTEC, Bogotá. 2003 (NTC 502). Pág 5.

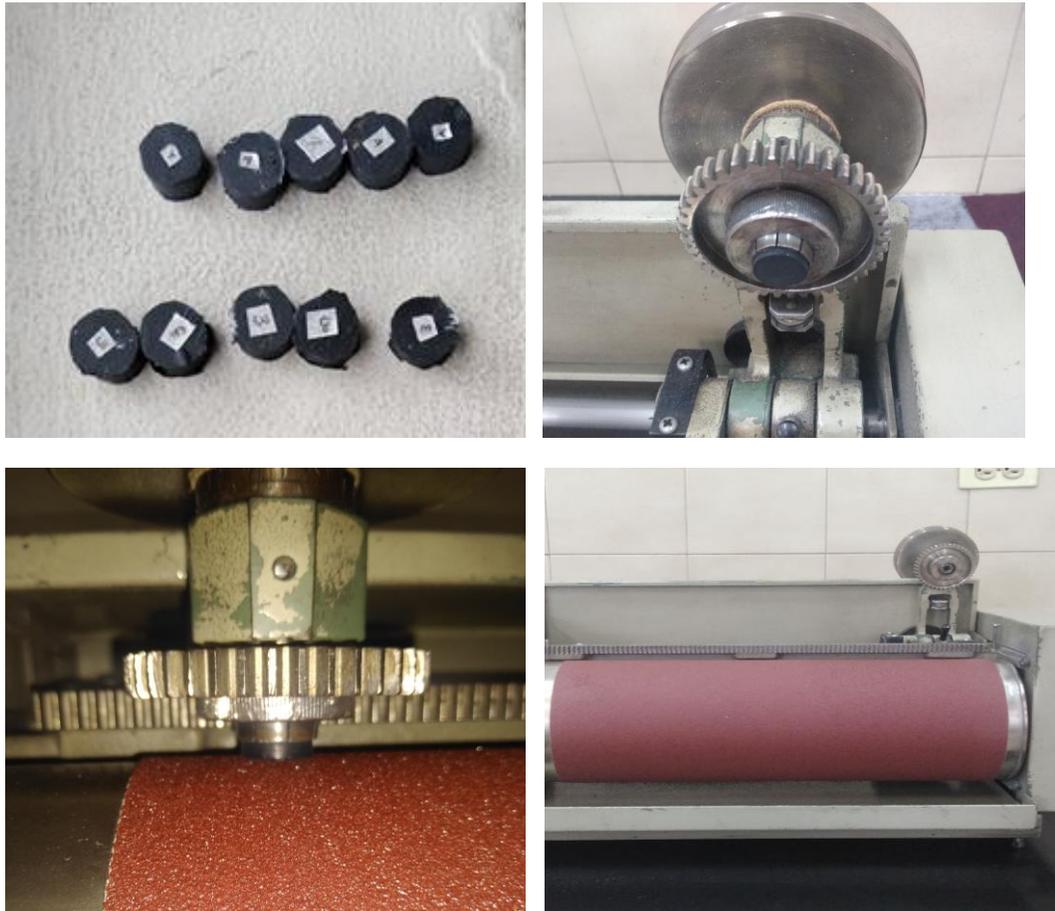
Donde A corresponde a la abrasión,  $\Delta m$  pérdida de masa en volumen [g], densidad del material evaluado [g/mm<sup>3</sup>], S corresponde al grado de abrasión [mg] de la liga empleada en el equipo para el ensayo,  $S_0$  grado de abrasión nominal según la NTC 502 tiene un valor de [200 mg].

---

<sup>79</sup>REINOSA Orlando, CORDERO Ana, MACHADO Rafael, FIALLO Dayamí. Envejecimiento térmico de gomas especialmente elaboradas, sin protección antioxidante. CENIC Ciencias químicas. 28 de diciembre 2018. Vol. 38. N°1 Pág 228.

<sup>80</sup>INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado. Resistencia a la abrasión: ICONTEC, Bogotá. 2003 (NTC 502).

Figura 18. Ensayo de abrasión.



Fuente: elaboración propia

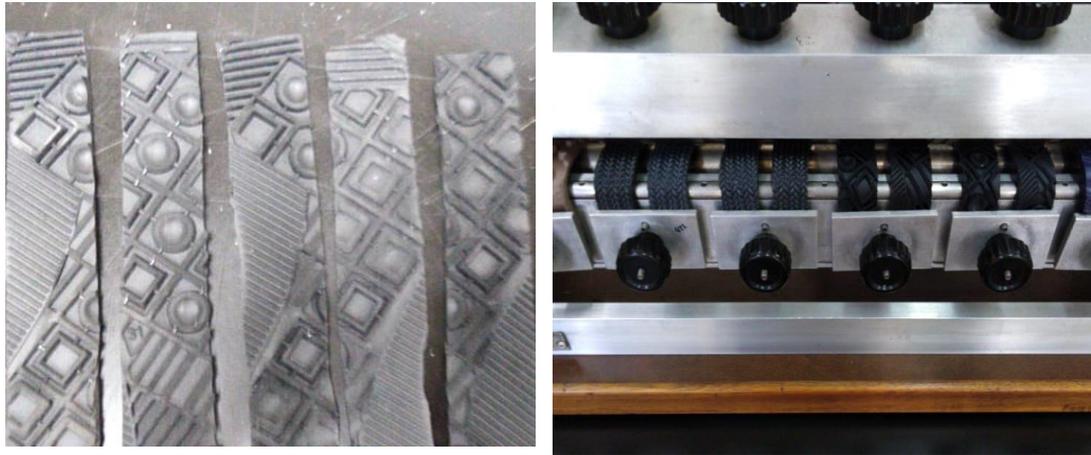
Tabla 16. Resistencia a la abrasión (mm<sup>3</sup>) tras tiempo de envejecimiento.

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                               | 0                                 | 5     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| 0                             | 127,4                             | 127,8 | 146,6 | 168,2 | 198,0 | 217,2 | 250,1 |
|                               | 119,6                             | 130,3 | 145,6 | 167,0 | 197,2 | 218,3 | 260,0 |
|                               | 120,1                             | 128,1 | 145,8 | 168,0 | 198,9 | 219,0 | 248,9 |
|                               | 178,7                             | 190,1 | 203,8 | 238,1 | 258,6 | 278,9 | 317,9 |
| 24                            | 180,4                             | 194,3 | 207,5 | 230,3 | 249,6 | 269,4 | 319,8 |
|                               | 179,1                             | 192,9 | 205,4 | 234,4 | 251,8 | 275,3 | 315,4 |
|                               | 210,5                             | 215,7 | 234,3 | 273,8 | 307,4 | 343,7 | 380,0 |
| 48                            | 211,8                             | 213,5 | 229,1 | 270,4 | 305,1 | 350,8 | 379,2 |
|                               | 209,7                             | 215,3 | 230,1 | 272,2 | 307,0 | 347,1 | 375,1 |

Fuente. Elaboración propia.

**5.1.2.2 Resistencia a la flexión.** Para aplicar el método de flexión, se elaboraron 3 especímenes de cada una de las mezclas de la Tabla 13 mediante una prensa hidráulica a una temperatura de 150°C y conforme lo establecido en la norma NTC 632<sup>81</sup>. A través del ensayo de logra apreciar la fractura del material después de someterse a N-flexiones, como se aprecia en la tabla 17.

Figura 19. Ensayo de flexión de Ross.



Fuente: elaboración propia

Tabla 17. Resistencia a la flexión [ciclos].

| Tiempos de<br>envejecimiento<br>(h) | Porcentaje de filler a incorporar |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                     | 0                                 | 5   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  |
| 0                                   | 130                               | 135 | 140 | 140 | 150 | 150 | 150 |
|                                     | 132                               | 138 | 145 | 145 | 150 | 150 | 150 |
|                                     | 135                               | 140 | 147 | 147 | 147 | 150 | 150 |
| 24                                  | 120                               | 130 | 138 | 138 | 146 | 150 | 150 |
|                                     | 121                               | 133 | 139 | 139 | 147 | 150 | 150 |
|                                     | 125                               | 136 | 139 | 140 | 146 | 150 | 150 |
| 48                                  | 118                               | 129 | 140 | 135 | 146 | 150 | 150 |
|                                     | 119                               | 128 | 128 | 136 | 146 | 150 | 150 |
|                                     | 120                               | 127 | 127 | 139 | 147 | 150 | 150 |

Fuente: elaboración propia.

\* **Nota:** Cada uno de los datos expuestos en la tabla deben ser multiplicados por 1000 para obtener el valor deseado

<sup>81</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, NTC 632 Op.cit. Pág 19

**5.1.2.2 Dureza.** Para la medición de la dureza se realizan tres probetas de cada uno de las mezclas contenidas en la tabla 13, mediante una prensa hidráulica y con un molde en forma de botón. Esta propiedad mecánica se rige mediante la norma NTC 467. Empleando un durómetro de tipo A (ANEXO A: 1) se coloca el espécimen en la bandeja del durómetro para iniciar la medición, el punta del equipo penetra el material y se obtiene un valor, teniendo en cuenta la primera medición se deben realizar 5 mediciones<sup>82</sup> cerca de la medición inicial. Una vez vulcanizada el espécimen, es necesario ofrecer un tiempo de reposo aproximadamente 16 horas. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 18.

Figura 20. Probetas para medición de dureza.



Fuente: elaboración propia.

Tabla 18. Dureza de la suela [shore A].

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                               | 0                                 | 5    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
| 0                             | 58,4                              | 57,8 | 61,3 | 60,7 | 59,9 | 61,0 | 61,9 |
|                               | 59,6                              | 58,3 | 60,5 | 60,9 | 58,6 | 61,3 | 62,2 |
|                               | 57,5                              | 59,6 | 60,1 | 61,5 | 58,3 | 60,0 | 62,0 |
| 24                            | 61,7                              | 62,2 | 62,0 | 65,1 | 63,7 | 65,7 | 65,5 |
|                               | 63,8                              | 63,2 | 62,6 | 64,4 | 63,3 | 65,1 | 65,3 |
|                               | 63,6                              | 63,6 | 63,8 | 65,1 | 64,3 | 66,7 | 65,1 |
| 48                            | 64,0                              | 62,4 | 63,6 | 65,1 | 65,3 | 66,9 | 66,9 |
|                               | 63,8                              | 63,6 | 63,8 | 64,7 | 64,1 | 65,3 | 65,7 |
|                               | 62,0                              | 62,8 | 64,9 | 65,3 | 65,7 | 65,9 | 65,9 |

Fuente: elaboración propia.

**5.1.5.4 Densidad.** Para llevar a cabo la medición de la densidad se tomaron tres trozos de cada una de las mezclas (tabla 13) vulcanizados. Este factor se evalúa mediante el principio de Arquímedes en disoluciones de cloruro de zinc (ANEXO

<sup>82</sup>INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Propiedades del caucho. Determinación de dureza con durómetro: ICONTEC, Bogotá. 2006 (NTC 467)

A: 2) entre 1,02 a 1,60 (g/ml o g/mm<sup>3</sup>), introduciendo los fragmentos en las diluciones de menor a mayor hasta identificar la solución en la cual flote el fragmento, está es análogo a la densidad del polímero introduciendo los fragmentos en las diluciones de menor a mayor hasta identificar la solución en la cual flote el fragmento, está es análogo a la densidad del polímero. El ensayo se realizó teniendo en cuenta lo descrito en la norma técnica colombiana NTC 456<sup>83</sup>.

Tabla 19. Ensayo de densidad para la suela [g/ml].

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                               | 0                                 | 5    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
| 0                             | 1,08                              | 1,08 | 1,10 | 1,16 | 1,14 | 1,20 | 1,22 |
|                               | 1,08                              | 1,09 | 1,1  | 1,14 | 1,16 | 1,2  | 1,2  |
|                               | 1,08                              | 1,09 | 1,11 | 1,16 | 1,14 | 1,22 | 1,20 |
|                               | 1,08                              | 1,08 | 1,08 | 1,14 | 1,14 | 1,20 | 1,22 |
| 24                            | 1,08                              | 1,08 | 1,08 | 1,14 | 1,14 | 1,20 | 1,22 |
|                               | 1,08                              | 1,08 | 1,08 | 1,14 | 1,14 | 1,20 | 1,22 |
|                               | 1,08                              | 1,09 | 1,09 | 1,12 | 1,14 | 1,16 | 1,20 |
| 48                            | 1,09                              | 1,09 | 1,08 | 1,14 | 1,14 | 1,2  | 1,22 |
|                               | 1,08                              | 1,09 | 1,10 | 1,14 | 1,15 | 1,20 | 1,22 |

Fuente: elaboración propia.

Figura 21. Probetas empleadas en ensayo de densidad.



Fuente: elaboración propia.

<sup>83</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado. Determinación de densidad: ICONTEC. Bogotá, 2004 (NTC 456)

## 5.2 PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE LA CAÑA

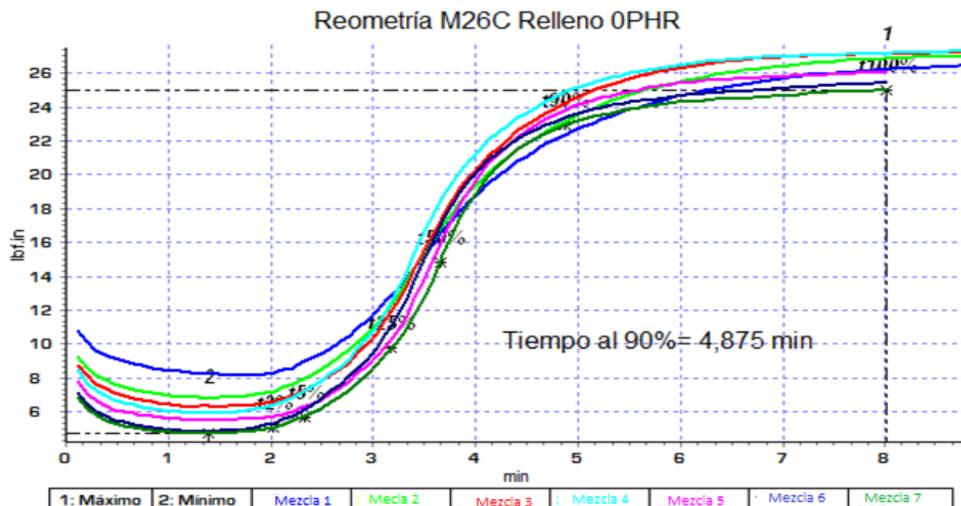
**5.2.1 Metodología.** A continuación se describen los procedimientos necesarios para generar los especímenes indispensables para la evaluación de las propiedades de la caña.

**5.2.1.1 Dosificado.** Fundamentado en la formulación (tabla 8) adicionan las materias primas en un orden específico para la fabricación del compuesto de la pieza. Al finalizar el dosificado, debe ingresarse al banbury donde se homogeniza la mezcla.

**5.2.1.2 Mezclado.** Antes de iniciar el mezclado el polímero debe dejarse reposar en promedio 12 horas antes de adicionarse el acelerante en el molino externo de cilindros (ANEXO A: 10). Al obtener la mezcla, se procede adicionar diferentes proporciones de filler únicamente del área de calzado para identificar el máximo de aceptación sin afectar la calidad de la bota. Es importante no exceder el tiempo de mezclado debido a que se puede vulcanizar prematuramente el polímero.

**5.2.1.3 Reometría.** La reología del polímero, se elabora por medio de un reómetro (ANEXO A: 7) donde el compuesto se somete a un esfuerzo de cizalla de manera constante en un determinado tiempo.

Gráfico 11. Incorporación de filler en la caña.



Fuente: elaboración propia.

Tabla 20. Comportamiento reométrico de la caña.

| Muestra  | ML       | MH       | t 2% | t 50% | t 90% |
|----------|----------|----------|------|-------|-------|
|          | (Lbf/in) | (Lbf/in) | Min  | Min   | Min   |
| Mezcla 1 | 8,1      | 26,5     | 2,13 | 3,77  | 6,01  |
| Mezcla 2 | 6,8      | 27,1     | 2,02 | 3,67  | 5,69  |
| Mezcla 3 | 6,3      | 27,2     | 2,07 | 3,61  | 5,21  |
| Mezcla 4 | 5,9      | 27,4     | 1,99 | 3,49  | 5,03  |
| Mezcla 5 | 5,5      | 26       | 2,14 | 3,64  | 4,94  |
| Mezcla 6 | 4,8      | 25,4     | 1,95 | 3,51  | 4,85  |
| Mezcla 7 | 4,7      | 25       | 2,02 | 3,66  | 4,87  |

Fuente: elaboración propia.

La información suministrada por las reometrías permite concluir que el tiempo promedio de vulcanización de la caña se encuentra aproximadamente en 6 minutos.

**5.2.1.4 Vulcanizado.** Considerando que el proceso de entrecruzamiento tiene un tiempo promedio de 6 minutos, se fabrican los especímenes con ayuda de una prensa hidráulica y prototipo de dimensiones especificadas a 150°C.

**5.2.2 Ensayos.** Con base a los pruebas mecánicas se hará una verificación de la calidad de la mezcla al incorporar el subproducto mediante los ensayos correspondientes a la zona, para la caña se realizaran ensayos de rasgadura, dureza, tensión, elongación, densidad, flexión de capellada. Las probetas se someten a envejecimiento acelerado durante 24 y 48 horas a 100°C<sup>84</sup>.

**5.2.2.1 Resistencia al desgarre o rasgadura.** Para realizar el ensayo es necesario troquelar probetas tipo C (Figura Pág 38), se coloca entre las mordazas a una distancia de 75 mm, luego se aplica una fuerza a una velocidad dada hasta encontrar la ruptura. Es necesario tener en cuenta las condiciones iniciales de las probetas, si existe un inicio es indispensable descartar la probeta, ya que se pueden afectar los resultados<sup>85</sup>. El cálculo de la resistencia al desgarre o también llamado rasgadura, se evalúa a través de la ecuación 5, donde T es el esfuerzo de desgarre, F es el fuerza de desgarre y D corresponde al espesor promedio.

<sup>84</sup>REINOSA Orlando, CORDERO Ana, MACHADO Rafael, FIALLO Dayamí. Op cit Pág. 228

<sup>85</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, ICONTEC. Determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos. Bogotá, 2006 (NTC 445).

Ecuación 5. Cálculo de resistencia al desgarre.

$$T = \frac{F}{D}$$

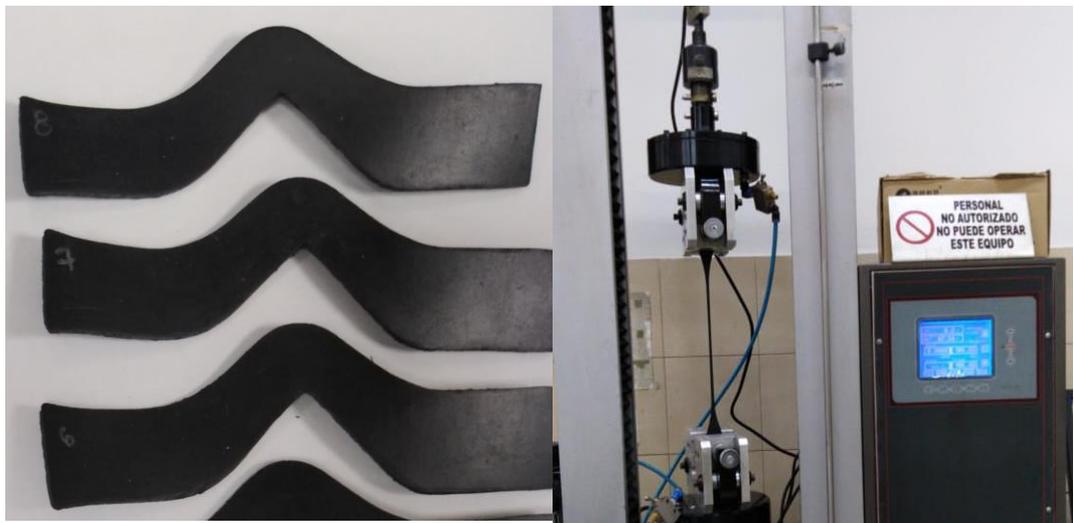
Fuente. ICONTEC. Determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos. (NTC 445).

Tabla 21. Resistencia al desgarre [N/m].

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                               | 0                                 | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   |
| 0                             | 2286                              | 3152 | 2550 | 3036 | 2242 | 2177 | 2133 |
|                               | 2975                              | 3836 | 3090 | 3556 | 2543 | 2703 | 2794 |
|                               | 3152                              | 3163 | 2893 | 3148 | 3306 | 3085 | 2177 |
|                               | 1472                              | 2277 | 2000 | 2121 | 1725 | 1732 | 2058 |
| 24                            | 1557                              | 1962 | 2060 | 2250 | 2073 | 2198 | 2183 |
|                               | 1756                              | 2299 | 1818 | 2180 | 1650 | 2127 | 1851 |
|                               | 984                               | 1249 | 2044 | 1894 | 1571 | 1667 | 2036 |
| 48                            | 1004                              | 2355 | 1695 | 1660 | 1522 | 1694 | 1351 |
|                               | 1856                              | 1412 | 1410 | 2064 | 1833 | 1694 | 1117 |

Fuente: elaboración propia.

Figura 22. Ensayo de rasgadura.



Fuente: elaboración propia.

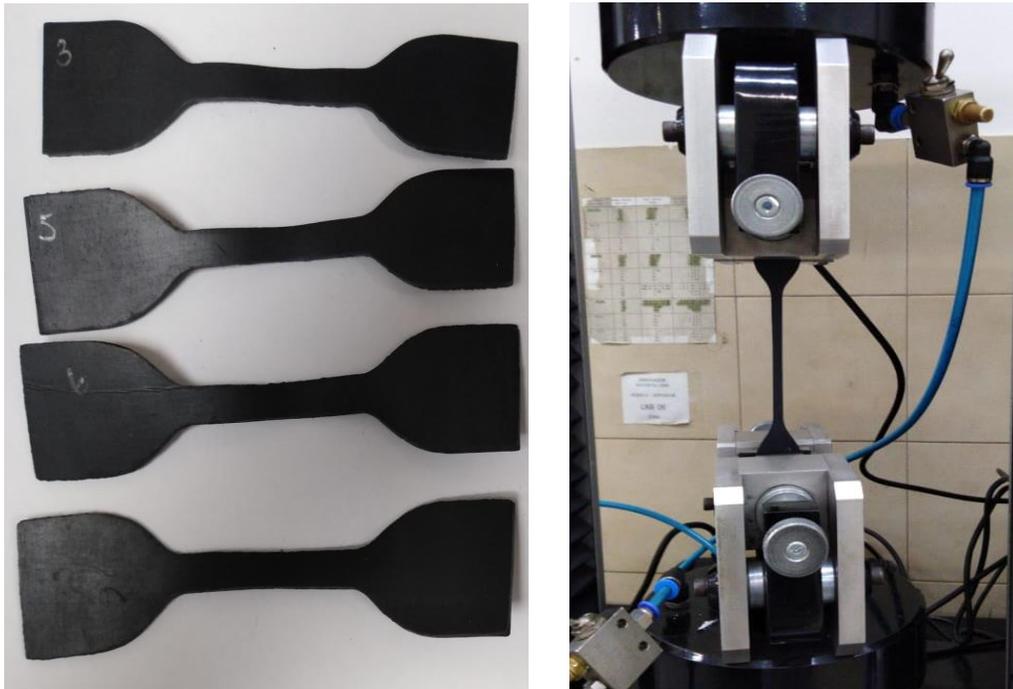
**5.2.2.2 Tensión y elongación.** Es un ensayo destructivo, consiste en alargar la probeta a una velocidad constante hasta ocasionar la ruptura, a través del ensayo se logra determinar el grado de vulcanización, al igual que, anomalía en las dosificaciones o fallas en el mezclado<sup>86</sup>. El cálculo de la tensión se lleva se realiza mediante la ecuación 6, donde  $T_s$  es el esfuerzo a la ruptura,  $F_{BE}$  es el fuerza de ruptura y  $A$  corresponde al área de sección transversal inicial.

Ecuación 6. Calculo de fuerza de tensión.

$$T_s = \frac{F_{BE}}{A}$$

Fuente. ICONTEC. Caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos. Determinación de las propiedades de tensión (NTC 444)

Figura 23. Probetas para el ensayo de tensión.



Fuente: Elaboración propia.

---

<sup>86</sup> ROYO. Op.cit p 296-297

Tabla 22. Resistencia a la tracción [MPa].

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                               | 0                                 | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
| 0                             | 11,14                             | 10,79 | 10,98 | 10,36 | 9,92  | 10,21 | 8,60  |
|                               | 13,78                             | 16,28 | 13,57 | 15,71 | 13,50 | 13,00 | 10,60 |
|                               | 9,76                              | 14,82 | 15,40 | 11,59 | 12,89 | 12,09 | 12,13 |
| 24                            | 5,07                              | 8,25  | 7,89  | 7,16  | 8,78  | 7,27  | 7,76  |
|                               | 5,36                              | 6,09  | 6,40  | 7,98  | 6,78  | 7,62  | 6,32  |
|                               | 5,38                              | 6,00  | 7,92  | 6,86  | 5,81  | 7,76  | 7,49  |
| 48                            | 8,55                              | 9,30  | 10,02 | 9,25  | 8,29  | 9,16  | 6,90  |
|                               | 3,38                              | 5,62  | 10,58 | 9,34  | 8,47  | 8,27  | 6,89  |
|                               | 4,27                              | 5,94  | 5,50  | 8,32  | 6,18  | 6,04  | 7,77  |

Fuente: elaboración propia.

El cálculo de la elongación se lleva se realiza mediante la ecuación 7, donde L es la longitud en el momento exacto en que ocurre la ruptura y  $L_0$  corresponde a la longitud calibrada de la probeta.

Ecuación 7. Cálculo de la elongación.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

Fuente. ICONTEC. Caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos. Determinación de las propiedades de tensión (NTC 444).

Tabla 23. Porcentaje de elongación [%].

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                               | 0                                 | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  |
| 0                             | 420                               | 427 | 407 | 401 | 411 | 374 | 373 |
|                               | 352                               | 404 | 417 | 344 | 391 | 412 | 386 |
|                               | 355                               | 359 | 348 | 337 | 323 | 337 | 309 |
| 24                            | 240                               | 268 | 262 | 248 | 262 | 224 | 253 |
|                               | 232                               | 198 | 238 | 261 | 206 | 266 | 217 |
|                               | 227                               | 211 | 250 | 236 | 193 | 241 | 248 |
| 48                            | 280                               | 183 | 299 | 266 | 239 | 248 | 192 |
|                               | 146                               | 196 | 303 | 268 | 243 | 234 | 179 |
|                               | 147                               | 291 | 184 | 235 | 213 | 192 | 188 |

Fuente: elaboración propia

**5.2.2.3 Dureza.** Para la medición de la dureza se realizan tres probetas de cada uno de las mezclas Tabla 13 mediante una prensa hidráulica y con un molde en forma de botón. Esta propiedad mecánica se rige mediante la norma NTC 467<sup>87</sup>, empleando un durómetro de tipo A (ANEXO A: 1). Una vez vulcanizado el espécimen, es necesario ofrecer un tiempo de reposo aproximadamente 16 horas. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 24.

Figura 24. Probetas para medición de dureza.



Fuente: elaboración propia.

Tabla 24. Dureza de la caña [shore A].

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                               | 0                                 | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   |
| 0                             | 55,6                              | 64,7 | 64,4 | 62,1 | 62,0 | 62,0 | 60,3 |
|                               | 55,5                              | 56,5 | 58,4 | 60,2 | 62,2 | 59,8 | 61,0 |
|                               | 55,1                              | 56,5 | 59,5 | 59,5 | 61,2 | 61,6 | 59,7 |
| 24                            | 58,3                              | 60,1 | 61,9 | 63,4 | 64,9 | 65,5 | 66,0 |
|                               | 57,7                              | 59,0 | 61,1 | 63,0 | 64,5 | 65,1 | 65,3 |
|                               | 57,6                              | 59,5 | 61,1 | 63,1 | 64,5 | 64,9 | 65,3 |
| 48                            | 64,2                              | 60,1 | 68,3 | 69,2 | 70,7 | 70,8 | 70,6 |
|                               | 64,7                              | 59,0 | 68,1 | 68,9 | 69,5 | 70,1 | 71,5 |
|                               | 64,4                              | 59,5 | 68,9 | 68,2 | 70,2 | 70,6 | 70,7 |

Fuente: elaboración propia.

<sup>87</sup>INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Propiedades del caucho. Determinación de dureza con durómetro: ICONTEC, Bogotá. 2006 (NTC 467)

**5.2.2.4 Densidad.** Este factor se evalúa mediante el principio de Arquímedes en diluciones de cloruro de zinc (ANEXO A: 2), se introducen fragmentos en las diluciones de menor a mayor hasta identificar la solución en la cual flote el fragmento, está corresponde a la densidad del polímero conforme a la estipulado en a la norma técnica colombiana NTC 456<sup>88</sup>. Los datos obtenidos se pueden apreciar en la tabla 25.

Tabla 25. Densidad de caña [g/mL].

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |      |      |      |      |      |      |  |
|-------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|--|
|                               | 0                                 | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   |  |
| 0                             | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,34 | 1,34 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,34 | 1,34 | 1,32 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,34 | 1,34 | 1,32 |  |
| 24                            | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,34 | 1,34 | 1,32 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,34 | 1,34 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,32 |  |
| 48                            | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,34 | 1,34 | 1,32 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,34 | 1,34 | 1,32 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,34 | 1,34 | 1,32 |  |
|                               | 1,34                              | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,34 | 1,32 | 1,32 |  |

Fuente: elaboración propia.

**5.2.2.5 Flexión de capellada.** Para la realización de esta prueba se hará uso de tres probetas de cada una de las mezclas preparadas, las cuales serán troqueladas de las dimensiones adecuadas, posteriormente deben pasar una etapa de envejecimiento durante 24 y 48 horas a 100°C en un horno de aire circundantes de acuerdo a la norma NTC 447, para tener una correlación aproximada de la vida útil del producto, de su funcionamiento y comportamiento del caucho durante 150.000 ciclos, es decir, el flexómetro simulará 150.000 pasos.

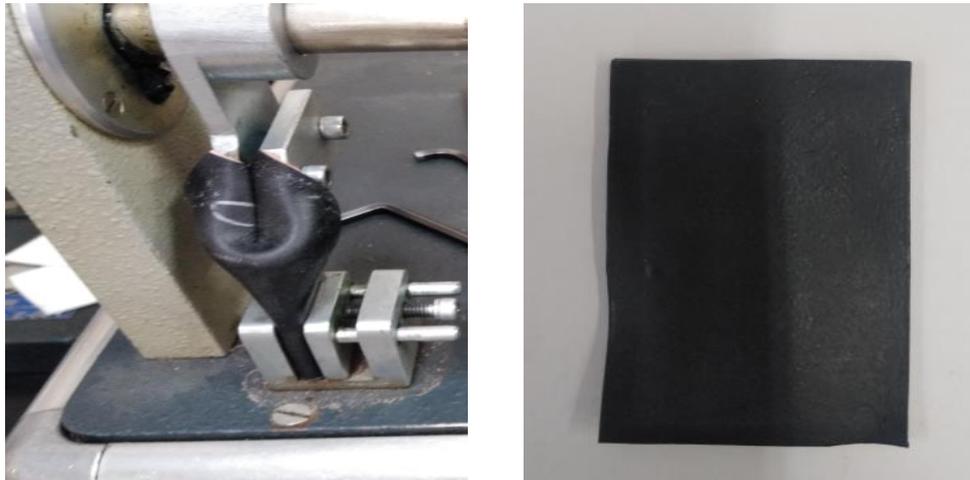
<sup>88</sup> INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado. Determinación de densidad: ICONTEC. Bogotá, 2004 (NTC 456)

Tabla 26. Resistencia a la flexión de capellada [Ciclos].

| Tiempos de envejecimiento (h) | Porcentaje de filler a incorporar |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                               | 0                                 | 5   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  |
| 0                             | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 24                            | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 48                            | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
|                               | 150                               | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |

Fuente: elaboración propia.

Figura 25. Ensayo de flexión de capellada.



Fuente: elaboración propia

A modo de resumen el proceso de envejecimiento se sigue a través de la variación de las propiedades mecánicas mediante la ecuación 8, donde se determina el porcentaje de cambio a partir de la propiedad original o sin envejecer.

Ecuación 8. Porcentaje de cambio ensayo de envejecimiento.

$$P = \frac{[A_i - O]}{O} * 100$$

Fuente: Norma Técnica Colombiana. Método estándar para determinar el deterioro del caucho vulcanizado en una cámara de aire (AIR OVEN). NTC 447. Pág 6.

Dónde O hace referencia al valor original del ensayo sin someter la probeta a envejecimiento acelerado,  $A_i$  al valor obtenido tras realizar el envejecimiento de la espécimen obteniendo los resultados observado en la tabla 27 y tabla 28, suela y caña respectivamente. El signo + indica crecimiento y el signo – decrecimiento.

Tabla 27. Envejecimiento acelerado suela.

| Propiedad mecánicas | t (h) | 0     | 5    | 10    | 20   | 30    | 40   | 50   |
|---------------------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|------|
| Dureza              | 24    | + 7.7 | +7.6 | +3.6  | +6.3 | +8.2  | +8.0 | +5.3 |
|                     | 48    | +8.1  | +7.5 | + 5.7 | +6.6 | +10.4 | +8.4 | +6.7 |
| Flexión             | 24    | -7.8  | -3.4 | -3.5  | -2.2 | -0,7  | 0    | 0    |
|                     | 48    | -10.1 | -7   | -5,1  | -2.4 | -1.3  | 0    | 0    |
| Densidad            | 24    | 0     | -0.6 | -2.1  | -1.2 | -0.6  | -0.6 | 1.1  |
|                     | 48    | +0.3  | +0.3 | -1.2  | -1.7 | -0.3  | -2.2 | 0.6  |
| Abrasión            | 24    | +47   | +49  | +41   | +40  | +28   | +26  | +26  |
|                     | 48    | +72   | +67  | +58   | +62  | +55   | +45  | +34  |

Fuente: elaboración propia.

Tabla 28. Envejecimiento acelerado caña.

| Propiedades mecánicas |    | 0     | 10     | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    |
|-----------------------|----|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Dureza                | 24 | +4.2  | +0.5   | +0.9  | +4.3  | +4.5  | +6.6  | +8.6  |
|                       | 48 | +16.1 | +0.5   | +12.5 | +13.4 | +13.4 | +15.3 | +17.5 |
| Densidad              | 24 | +0    | +0     | +0    | +0.50 | 0     | +0.51 | 0     |
|                       | 48 | +0    | +0     | +0    | +0.51 | 0     | +1.01 | 0     |
| Rasgadura             | 24 | -43.1 | -35.6  | -31.1 | -33.7 | -32.7 | -23,9 | -14.3 |
|                       | 48 | -54.3 | -50.6  | -39.7 | -42.3 | -39.1 | -36,5 | -36.6 |
| Flexión               | 24 | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                       | 48 | 0     | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Elongación            | 24 | -37.9 | -43.1  | -36.0 | -31.2 | -41.1 | -34.9 | -32.7 |
|                       | 48 | -49,2 | -43,71 | -32,9 | -28,9 | -38,3 | -39,9 | -47,7 |
| Tensión               | 24 | -54,4 | -51,4  | -44,4 | -41,6 | -40,9 | -35,8 | -31,2 |
|                       | 48 | -53,3 | -50,2  | -34,7 | -28,5 | -36,8 | -33,5 | -31,2 |

Fuente: elaboración propia.

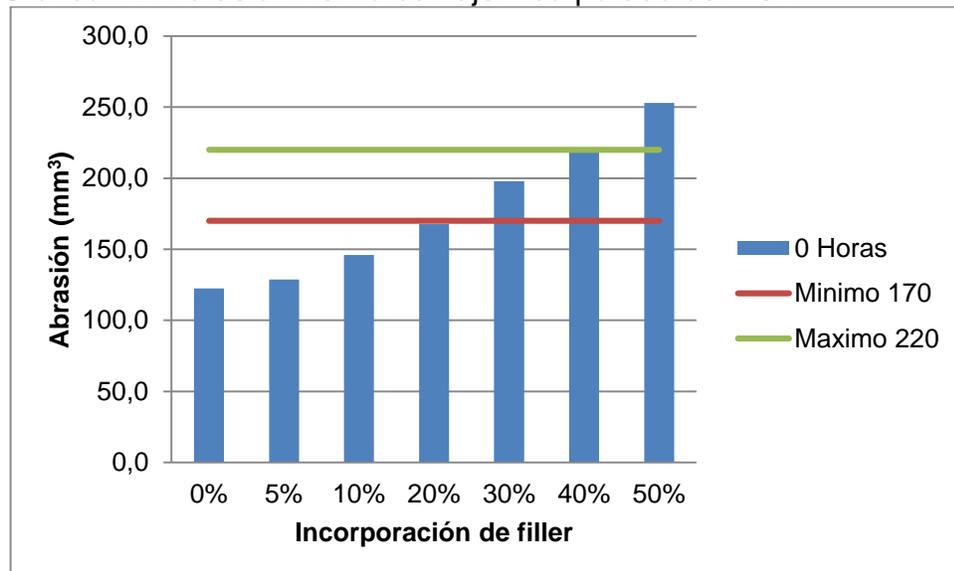
## 6. ANALISIS DE RESULTADOS Y SELECCIÓN DE VARIABLES INDEPENDIENTE

**6.1 ANÁLISIS Y RESULTADOS.** En este apartado se evaluarán los resultados obtenidos en las mezclas, tras la incorporación de diferentes porcentajes de filler (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%), para cada una de las propiedades. En ese orden de ideas, se analizarán las propiedades en el tiempo cero con el propósito de identificar si se encuentran dentro de los parámetros de aceptación contenidos en la Tabla 2, posteriormente se estudiará el comportamiento de la mezcla tras el envejecimiento acelerado durante 24 y 48 horas, a través de los resultados obtenidos, se identificará el porcentaje de incorporación adecuado. A modo de verificación se realizó el ANOVA de la alternativa seleccionada para ratificar el efecto de los factores.

**6.1.1 Suela de la bota de caucho.** Las pruebas a continuación descritas son empleadas para determinar la viabilidad de la mezcla correspondiente a la zona inferior de la bota de caucho.

**6.1.1.1 Abrasión [ $\text{mm}^3$ ].** Esta propiedad representa el desgaste del material tras la fuerza de fricción, por lo tanto rebasar los límites de aprobación expuesto por la compañía que en este caso es de  $170 \text{ mm}^3$  -  $220 \text{ mm}^3$ , se traducen en un compuesto fuera de especificación o un producto sin garantía de calidad debido a que su porcentaje de pérdida en el uso será alto.

Gráfico 12. Abrasión Vs Porcentaje incorporado de filler.

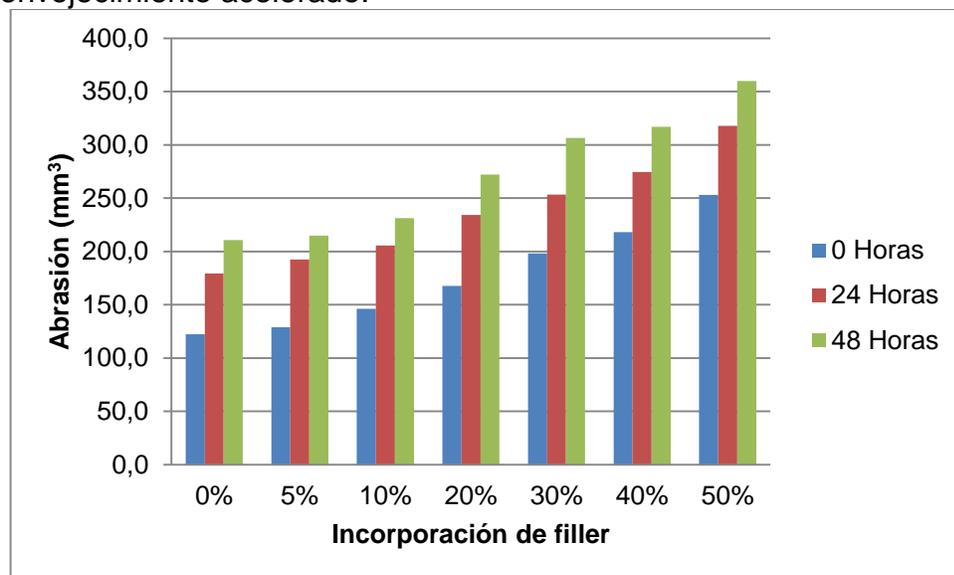


Fuente: elaboración propia

Después de realizar la medición de dicha variable la mezcla N°16 (25% de filler, 25% del filler obtenido del banbury y 50% de mezcla a base de polibutadieno) se obtuvo una abrasión de 253.0, el valor estimado se considera desfavorable para esta propiedad.

Por otra parte, el filler incorporado en las diferentes mezclas de polibutadieno tuvo un aumento gradual (122.4, 129.0, 146.0, 167.7, 198.01, 218.2) a medida que se aumentaba el porcentaje de filler incorporado, aumentando la abrasión del compuesto propuesto de forma desfavorable como se puede evidenciar en el gráfico 12, pero esta se encuentra dentro de los valores de aceptación.

Gráfico 13. Abrasión Vs Porcentaje incorporado de filler frente al envejecimiento acelerado.



Fuente: elaboración propia

Al someter el compuesto al ensayo de desgaste en un medio abrasivo después ser envejecido, se aprecia un aumento de la propiedad en el tiempo representada por la carga del polímero, a mayor cantidad de carga menor es el efecto en la propiedad, como se puede observar en la gráfico 13, hay una disminución del porcentaje de cambio de la propiedad al aumentar la cantidad del filler.

El desgaste abrasivo está relacionado con diferentes variables como son la densidad (desgaste volumétrico) y resistencia a la tracción, la energía requerida para realizar la ruptura del material es proporcional a la energía requerida para desgastar el material<sup>89</sup>.

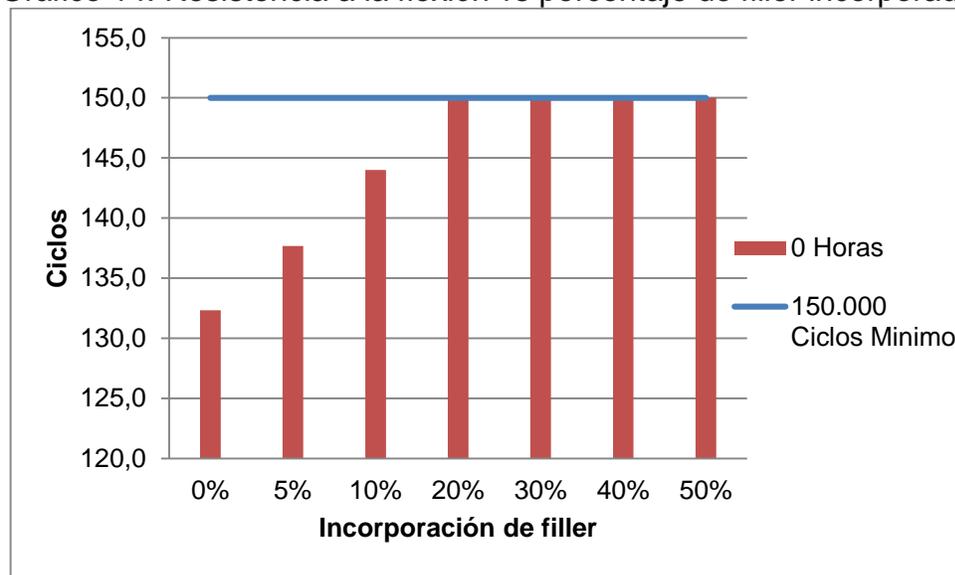
En cuanto a la variación de la propiedad en el tiempo Tabla 27, el cambio más alto

<sup>89</sup> URAN, Edwin. GIRALDO, Diego. CASTAÑO, Nelson. Efectos del envejecimiento térmico y del contenido de negro de humo en la resistencia al desgaste abrasivo en seco del caucho natural. En hombre y la máquina. 30 de Mayo 2011. N°36. Pag 115-121

dentro del límite de aceptación se presentó en la mezcla N° 0, la cual, no contiene filler en comparación con los compuestos restantes, se observó un disminución del porcentaje de deterioro de esta prueba a medida que se incrementa la cantidad de filler, lo que quiere decir, que filler le otorga un aumento favorable a esta variable.

**6.1.1.2 Flexión.** La ruptura de la suela se relaciona con la resistencia de flexión por fatiga del compuesto, el parámetro interno establecido por la compañía es de 150.000 como mínimo con una rotura de 15 mm.

Gráfico 14. Resistencia a la flexión vs porcentaje de filler incorporado.



Fuente: elaboración propia.

Como se puede apreciar la mezcla empleada en la fabricación de la suela presenta buenas propiedades de flexión, pero, por sí solo no alcanza a sobrepasar el límite interno de la compañía. Al incorporar diferente porcentaje de filler se incrementa la resistencia a la ruptura, en especial cuando los porcentajes homogeneizados superan el 20 % de inclusión.

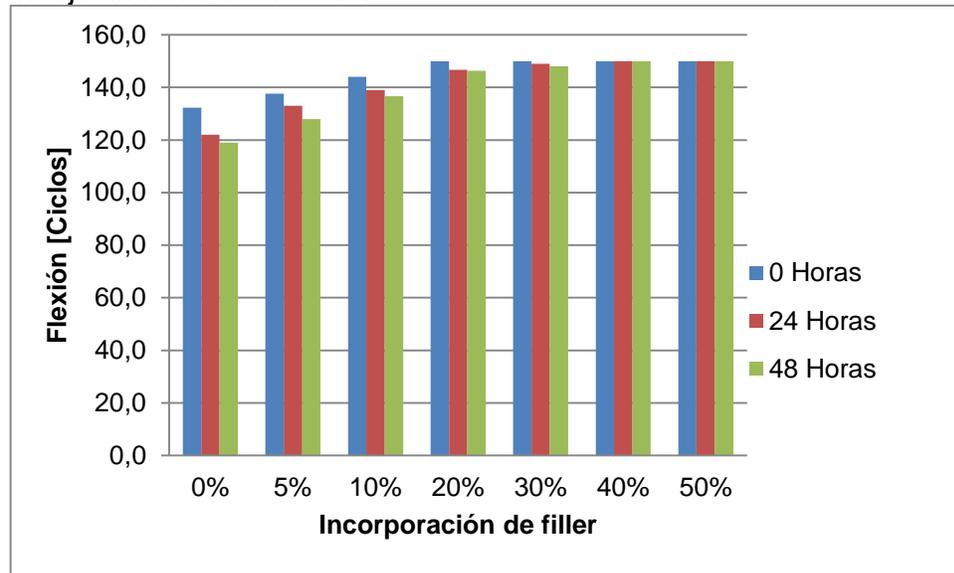
El comportamiento presentado por las mezclas con filler es estándar, la inclusión del filler en diferentes proporciones mejoran notablemente para las mezcla N° 3, 4, 5 y 6 disminuyendo la posibilidad de facturarse si contienen 30%, 40%, 50%,60% respectivamente de filler al someterse a N ciclos.

Las mezclas N° 0, 1 y 2 tuvieron menor cantidad de ciclos de flexión (132.333, 137.667 y 144.000) de acuerdo con los datos obtenidos en la Tabla 17, presentaron una ruptura después de realizar el ensayo saltando la posibilidad de alcanzar los límites establecidos por la compañía. Estas formulaciones son desfavorables para esta propiedad.

La flexión depende tanto del caucho base empleado como de los diferentes

aditivos adicionados en especial el antioxidante, al contener grandes cantidades de antioxidante se disminuye la flexión del compuesto<sup>90</sup>.

Gráfico 15. Resistencia a la flexión vs porcentaje de filler incorporado con envejecimiento acelerado.



Fuente: elaboración propia.

Durante el proceso de envejecimiento se observó una disminución de los ciclos en las mezclas N° 0, 1, 2, 3, 4 y 5 a lo largo del ensayo; Un descenso en la cantidad de ciclos es proporcional a una disminución en la resistencia soportada por el material.

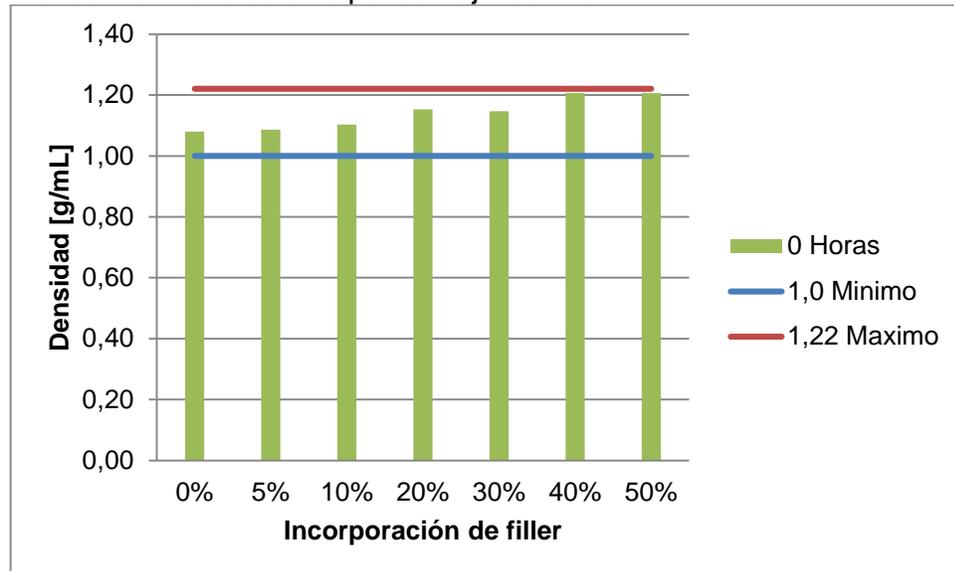
Por lo lado, las mezclas que contienen 30% 40% 50% y 60% de filler presentó valores apreciables de rotura cumpliendo con los parámetros, por consiguiente en las mezclas N° 3, 4, 5 y 6 son favorables para la fabricación de la caña. Son las únicas que cumplen con ambos criterios tanto el número de ciclos (> 150.000) como la ruptura máximo de ruptura (15 mm).

En cuanto a la variación de la propiedad en el tiempo Tabla 27 el cambio más alto se presentó en la mezcla N° 0, la cual no contiene filler con relación al restante de los compuestos, se observó un disminución del porcentaje de deterioro a medida que se incrementa la cantidad de filler, lo que quiere decir, que filler le otorga un aumento favorable a esta propiedad.

<sup>90</sup> GIRALDO. Op.cit pág. 77

**6.1.1.3 Densidad [g/mL].** Esta variable hace referencia al peso por unidad de volumen del polímero, un alto valor de la propiedad hace referencia a un mayor peso del compuesto. En vista de esto un compuesto con bajos valores de densidad sería lo ideal sin sobrepasar el límite inferior establecido.

Gráfico 16. Densidad vs porcentaje de filler.



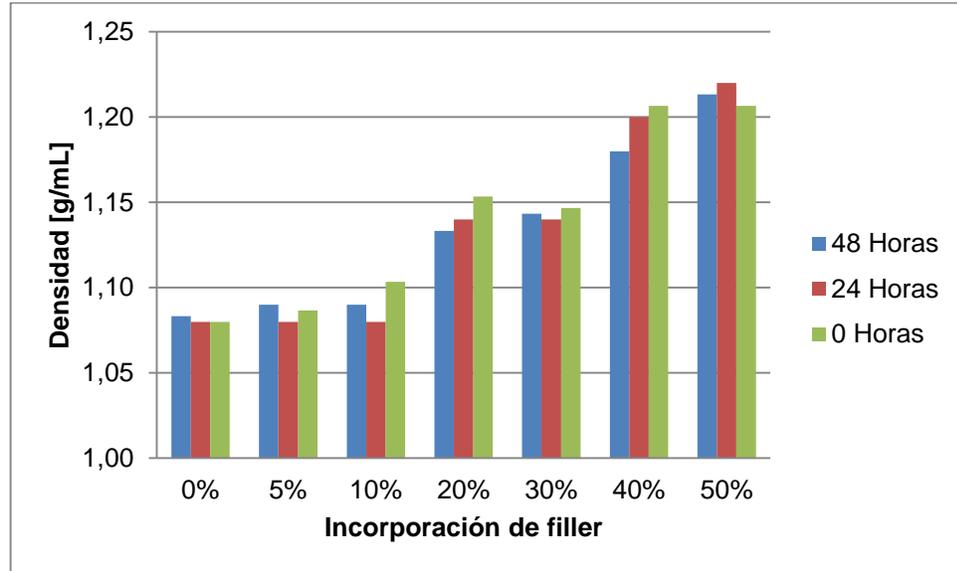
Fuente: elaboración propia.

Los valores obtenidos a través del principio de Arquímedes fueron favorables para las mezclas N° 0, 1, 2, 3 y 4 puesto que cumplen con los rangos de aceptación, mientras que las mezclas N° 5 y 6 se encuentran en el límite superior de la propiedad.

De los resultados obtenidos en la gráfico 16, se puede afirmar que incorporar filler en la mezcla patrón genera un aumento de la propiedad de forma proporcional, por consiguiente, esta propiedad se incrementa al aumentar el porcentaje de filler incorporado.

Por otra parte, el porcentaje de cambio de esta variable tras el envejecimiento acelerado (Tabla 27) se apreció que tiene un menor cambio para 24 horas en comparación con 48 horas tomando como referencia las probetas sin envejecer, es decir, por ejemplo incorporando 30% de filler en la mezcla en % de cambio después de 24 horas es de -1,2 y 48 horas -1,7. El porcentaje de filler incorporado aumenta la densidad (gráfico 17) de forma proporcional, otorgándole un aumento desfavorable para esta propiedad.

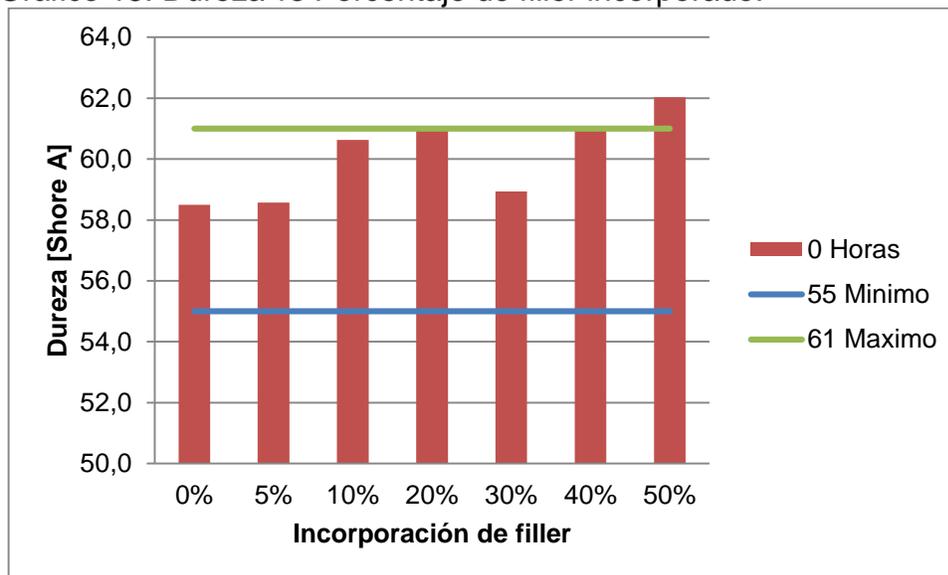
Gráfico 17. Densidad vs porcentaje de filler tras el envejecimiento acelerado.



Fuente: elaboración propia.

**6.1.1.4 Dureza [Shore A].** La rigidez del material aumenta de forma proporcional a la cantidad de filler adicionado como se puede apreciar en la gráfico 18.

Gráfico 18. Dureza vs Porcentaje de filler incorporado.



Fuente: elaboración propia.

Por otra parte, con respecto a los valores de referencia establecidos por la compañía la mezcla N° 7 (50% de filler) sobrepasa el límite de aceptación gráfico 18. Dicho aumento es desfavorable para la propiedad, ya que disminuye la resistencia del polímero al desgaste, entre mejor sea el valor mayor resistencia ofrece el material.

El envejecimiento acelerado de la pieza aumenta progresivamente a medida que se aumenta la cantidad de filler en la mezcla como se puede observar en la gráfico 19, según el porcentaje de cambio de las propiedades presentado en la tabla 27 aumenta en 7.7%, 7.6%, 3.6%, 6.3%, 8.2%, 8.0%, 5.3% para cada mezcla N° 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 respectivamente. Los datos obtenidos se acoplan al comportamiento descrito por diferentes autores Hernández<sup>91</sup> obtuvo un porcentaje de cambio de 13% empleado NR, 6.9% para el CR al envejecer a por un periodo de 48, 96, 168 horas. Jovanovic<sup>92</sup> tiene un cambio de 11% en la propiedad empleado NR/BR/SBR como consecuencia del envejecimiento por 7 días a 70°C. Los datos obtenido se acoplan al comportamiento a según la literatura.

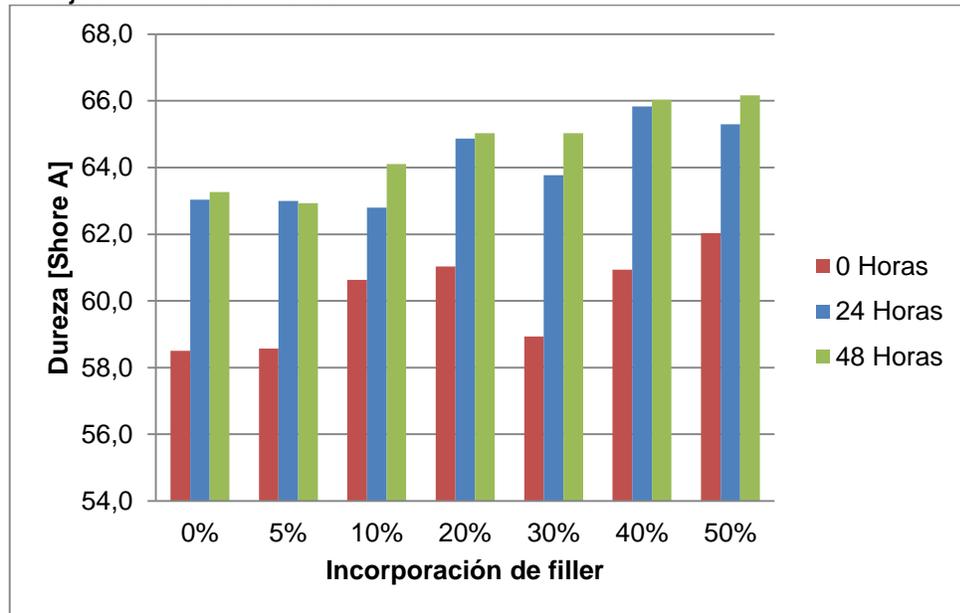
La propiedades de algunos materiales dependen de su naturaleza, en el caso de la dureza el polímero presenta diversos tipos de enlaces monosulfuro, disulfuro y

<sup>91</sup> HERNANDEZ, Fabián. Efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas y estructurales de elastómeros comerciales: estimaciones de la degradación del polímero a largo plazo. Magister en ciencias de la ingeniería con mención en Ingeniera Mecánica. Facultad de ingeniería. 2018. Pág. 14

<sup>92</sup>JOVANIC, S. Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black. Composites 98, Pág. 126-133.

polisulfuro<sup>93</sup>, el envejecimiento acelerado puede generar el rompimiento de los enlaces polisulfuricos convirtiéndolos en monosulfuricos o disulfuricos endureciendo a un más el caucho<sup>94</sup>.

Gráfico 19. Dureza vs Porcentaje de filler incorporado después del envejecimiento acelerado.



Fuente: elaboración propia.

**6.1.2 Caña de la bota de caucho.** Las siguientes pruebas son indispensables para la selección de la mezcla.

**6.1.2.1 Rasgadura.** El análisis de la deformación generada en la pieza a raíz de un esfuerzo de tensión inducido, busca identificar el máximo de tensión soportado por el material antes de que ocurra la fractura. El límite de aceptación posee un mínimo, para el caso de la caña es 2400 N/m.

En relación con la Tabla 21, los datos obtenidos en el ensayo de desgarre fueron acorde a la bibliografía, donde se expresa que al aumentar de la dureza del material la resistencia al desgarre disminuye, como es el caso de las mezclas N° 2, 4, 5 y 6. De acuerdo, con los valores arrojados en el ensayo el compuesto correspondiente a la mezcla N° 6 presenta resultados desfavorables (2368 N/m) debido a que no cumplen con el rango de aceptación. Por otra parte, las mezclas

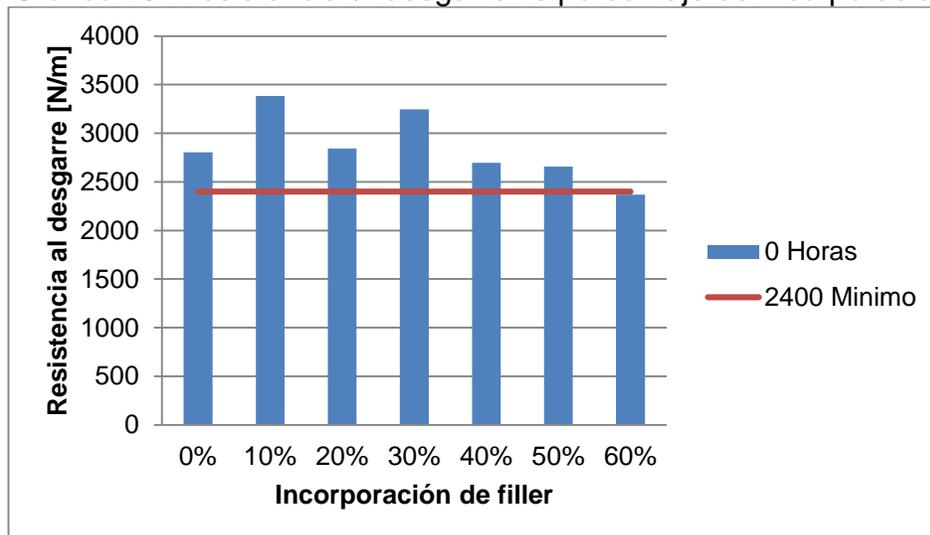
<sup>93</sup> TORRES, Alberto. Vulcanización de elastómeros con peróxidos orgánicos. Ciencias. Madrid. Instituto de ciencia de tecnología de elastómeros. Departamento de química y tecnología de elastómeros.2009.pág 29

<sup>94</sup> CARTAYA. Rafael. Evaluación de formulaciones de caucho natural con cargas orgánicas e inorgánicas. Ingeniero químico. Caracas. Universidad central de Venezuela. Facultad de ingeniería. 2004. Pág 49

N° 0 cumplen con el rango de aceptación. Ahora bien, las mezclas N° 0, 1, 2, 3, 4 y 5 con una composición 0%,10%, 20%, 30%, 40% y 50% de filler respectivamente presentaron resultados favorables (2804, 3384, 2845, 3246, 2697, 2655 N/m).

Verificando la variación presentada en el proceso, a partir de la gráfico 20, se puede concluir que un aumento en la cantidad de filler en la mezcla genera una disminución en la resistencia del material. El agente vulcanizante incluido puede variar dicha propiedad.

Gráfico 20. Resistencia al desgarre vs porcentaje de incorporación.



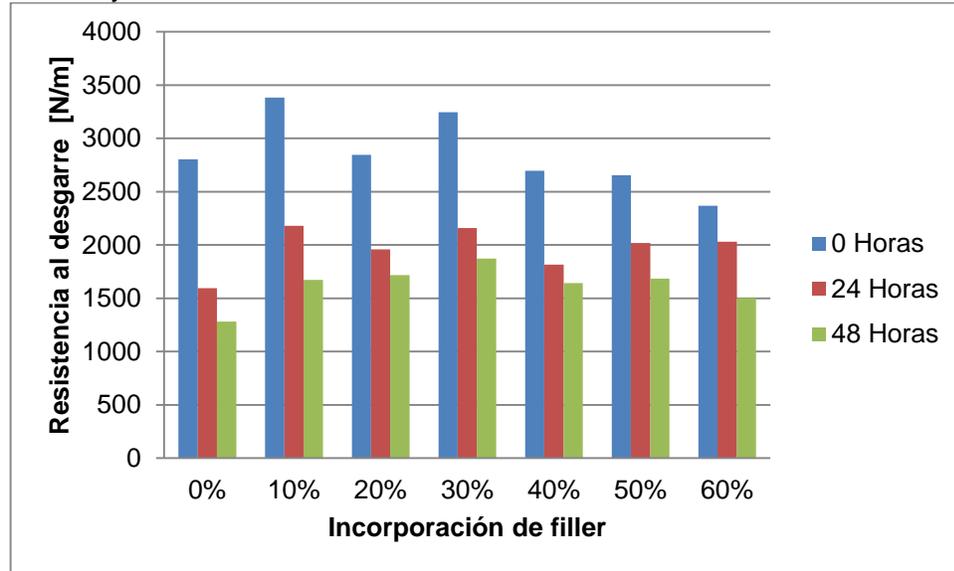
Fuente: elaboración propia.

El efecto causado por el agente vulcanizaste corresponde a la localización de regiones de alta reticulación con radicales, que impiden la distribución del esfuerzo en la pieza causando la ruptura del material<sup>95</sup>.

La inclusión de caucho crudo en el proceso presenta resultados satisfactorios para esta propiedad, es posible optar por mezclar el polímero base con una composición máxima de 50% es importante no exceder este porcentaje o se genera un efecto negativo para la propiedad.

<sup>95</sup> HERRERA, Laura y PINEDA, Jairy Op.cit Pág. 82

Gráfico 21. Desgarre vs porcentaje de incorporación después del proceso de envejecimiento oxidativo.



Fuente: elaboración propia.

El cambio apreciado tras el envejecimiento acelerado en la Tabla 28 para 48 horas de envejecimiento es mayor que el tiempo de 24 horas tomando como pauta las probetas sin envejecer. La variación observada en el tiempo de 24 horas disminuye a medida que aumenta la cantidad de filler en el proceso; como se puede apreciar en la mezcla N° 0 que contiene 0% de caucho crudo disminuye en un 43.1 % en comparación con la mezcla con 50% de filler con un disminución del 23.9 %, de igual forma el tiempo de 48 horas presenta un comportamiento similar.

Diferentes investigadores han estudiado el efecto que con lleva someter el polímero a un envejecimiento acelerado a diferentes temperaturas y diversos tiempos, concluyen que el tiempo de envejecimiento forzado afecta principalmente las cadenas de  $-C-SX-C-$  causando partición de los enlaces, como consecuencia se genera la disminución de diferentes propiedades como tracción, desgarre y aumento de otras como la dureza<sup>96</sup>. Aumentar la cantidad de filler desfavorece la resistencia al desgarre del material.

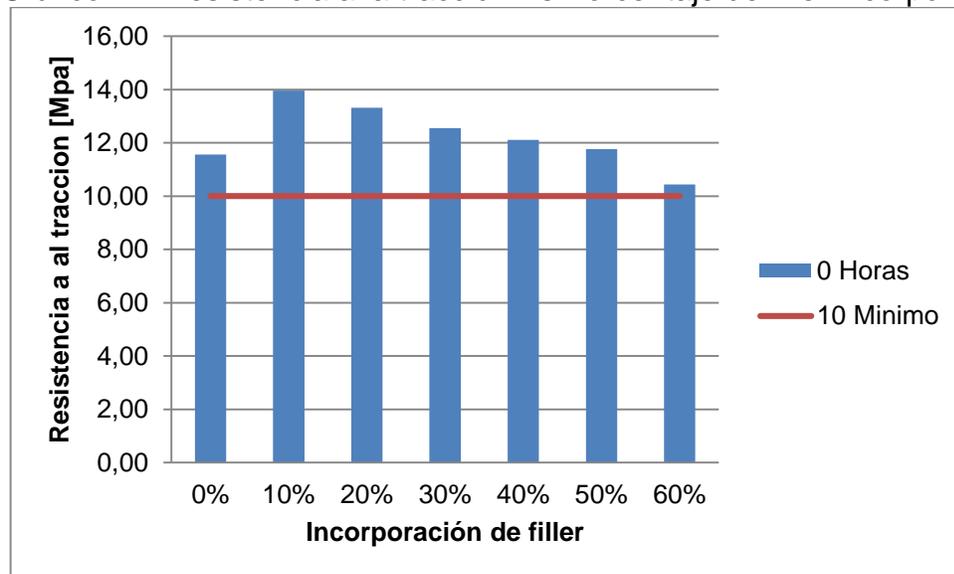
**6.1.2.2 Tensión:** Los ensayos de tracción deben cumplir cierta cantidad de fuerza antes de fracturarse; Los parámetros de aceptación para el caso de este proyecto corresponden a los márgenes de Croydon Colombia S.A contenido en la Tabla 2. Por consiguiente, los datos obtenido se encuentran contenidos en la tabla 22, permiten concluir que todas las mezclas propuestas contiene un comportamiento favorables para dicha propiedad (11.6, 13.9, 13.3, 12.5, 12.1, 11.77 Mpa).

<sup>96</sup> HERNANDEZ Op.cit Pág 15

De manera que, las mezclas N° 1, 2 y 3 presentaron los mejores resultados (13.9, 13.3, 12.5) con composiciones de 10%, 20%, 30% de filler. De acuerdo con el gráfico 22, el aumento del porcentaje de caucho crudo dentro de la mezcla desfavorece la propiedad, debido a que decrece con el incremento del subproducto.

Por otra parte, la resistencia a la tracción se mide a 24 y 48 horas de envejecimiento dando como resultado la gráfica 23, como se puede observar es posible afirmar que el caucho crudo adicionado en el proceso actúa como carga y a medida que aumenta su proporción en la mezcla de disminuye la posibilidad de ocurrir la ruptura, es decir, aumenta la resistencia del material en una medida considerable. En cuanto, al decrecimiento de la propiedad a causa del tiempo de envejecimiento ha sido punto de estudio para diferentes autores, los cuales han concluido a través de estudios de espectroscopia FI-IR que dicha variación es causa de la disminución de enlace C=C otorgando a un aumento en la rigidez del material y propenso a la flexibilidad<sup>97</sup>.

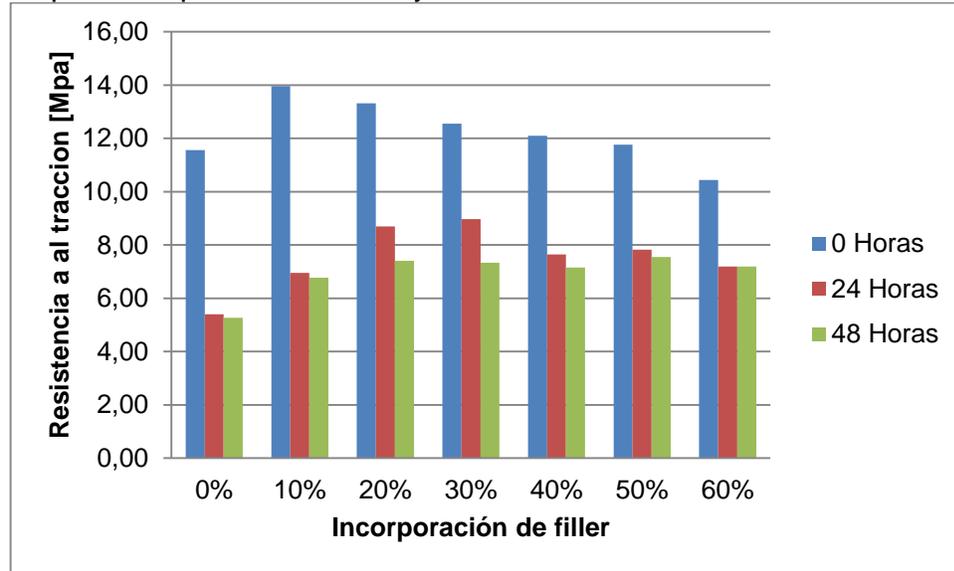
Gráfico 22. Resistencia a la tracción Vs Porcentaje de filler incorporado.



Fuente: elaboración propia.

<sup>97</sup> HERNANDEZ Op.cit Pág 15

Gráfico 23. Resistencia a la tracción Vs Porcentaje de filler incorporado después del proceso de envejecimiento.



Fuente: elaboración propia.

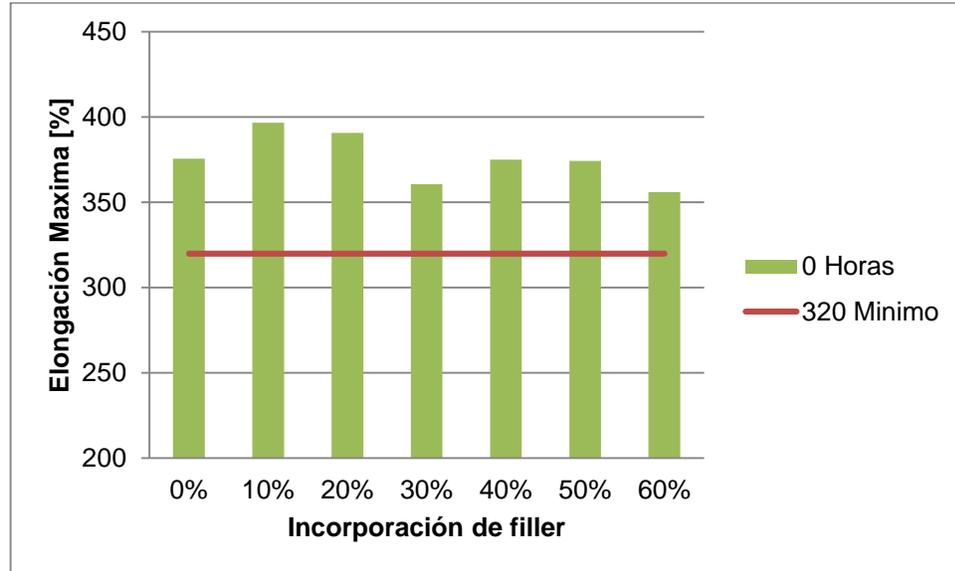
En cuanto al porcentaje cambio presentado por esta propiedad a un tiempo de 24 horas (- 41.6, - 40.9, - 35.8 %) en comparación con uno de 48 horas ( - 28.5, -36.8,- 33.5 %) es bajo para altos porcentajes de caucho crudo como son (30%, 40%, 50%) acorde a las mezclas enunciadas al inicio.

**6.1.2.3 Elongación [%]:** La caña de la bota de caucho se encuentra sometida a constante a fuerza deformación, por ende esta debe cumplir cierta cantidad de deformación sin que se ruptura, para este caso, el material debe soportar como mínimo un esfuerzo de 320%.

Como se puede apreciar en el gráfico 24, las mezclas propuestas para la caña de la bota presentaron un comportamiento apropiado para dicha propiedad, todas se encuentran por encima de mínimo requerido, todos compuestos se encuentran por encima de 320% de elongación. Ahora bien, en comparación con la mezcla con cero por ciento de filler esta posee un comportamiento similar para el restante de las mezclas.

Las mezclas N° 1 y 2 con 10% y 20% de filler respectivamente presentaron los mejores resultados (397 y 391%) de elongación como se puede apreciar en la Tabla 23.

Gráfico 24. % de elongación Máximo vs Porcentaje de incorporación de filler.

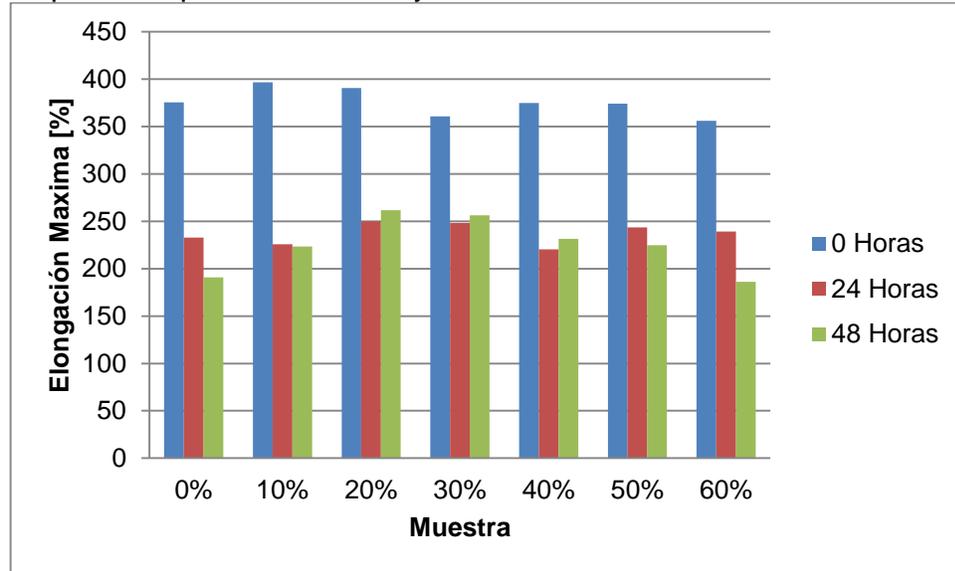


Fuente: elaboración propia.

Según el gráfico 24, a medida que se aumenta la cantidad de filler disminuye la posibilidad de estirar el material sin generar una fractura irremediable, cabe destacar que la mezcla N° 3 presenta un comportamiento atípico con relación al restante. El incluir caucho crudo en la formulación no afecta en mayor medida esta propiedad, debido a que esta depende principalmente del caucho base y en algunos casos de la carga reforzante.

Por otra parte, el efecto causado en el polímero al someterlo a envejecimiento acelerado es degradativo y proporcional al tiempo de envejecimiento. El alargamiento máximo disminuye rápidamente ante la primera exposición (24 horas) al envejecimiento térmico (- 37.9), pero después el porcentaje de cambio no presenta mayor variación (- 49.1) en la propiedad para la mezcla N° 0. Con relación al resto de las mezclas (N° 1, 2, 3, 4, 5 y 6) al incrementar el porcentaje de caucho crudo se disminuye el cambio de la propiedad a causa del envejecimiento acelerado, es decir, por ejemplo, para la mezcla N° 4 contiene 40% de filler y 60% de la formulación estándar de la caña, la probeta sin envejecimiento acelerado contiene un valor de 375%, para un tiempo de 24 horas 220% y para un tiempo de 48 horas 232% y el porcentaje de cambio calculado es de - 41.2 y - 38.3.

Grafico 25. Elongación máxima vs Porcentaje de incorporación de filler después del proceso de envejecimiento.



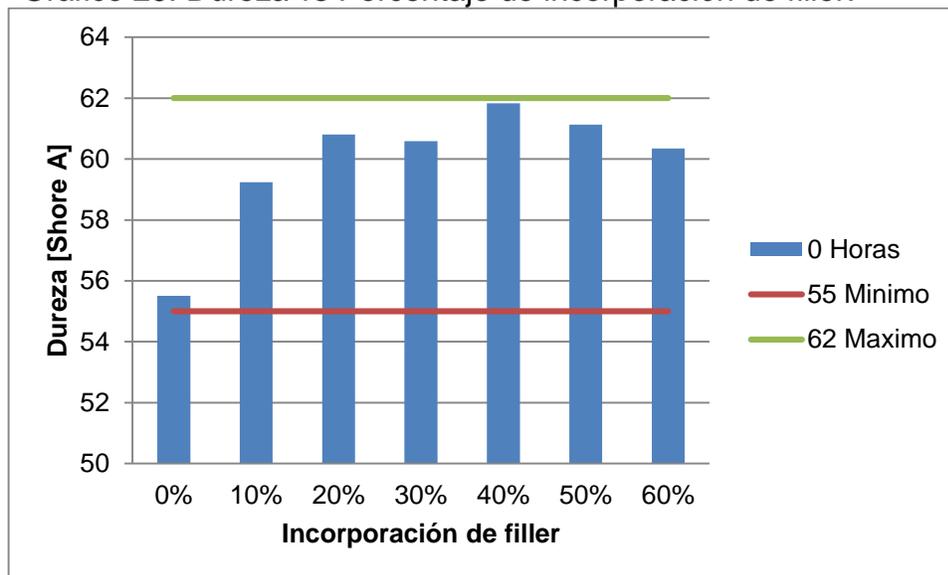
Fuente: elaboración propia.

La principal causa de la disminución de propiedad es la formación de enlaces adicionales, que impiden que haya un movimiento molecular de las cadenas, por lo que, el material aumenta su dureza y pierde la ductilidad<sup>98</sup>.

**6.1.2.4 Dureza.** Esta propiedad al igual que el tiempo de vulcanización son variables de mayor control en la producción de un polímero para la empresa, debido a que se tiene una relación directa con características del material como es el módulo de elasticidad. Es importante identificar el rango de aceptación de esta propiedad, ya que fue afectar diferentes propiedades. Para este proyecto el margen límite es de 55 – 62 Shore A.

<sup>98</sup> HERNANDEZ Op.cit Pág 18

Gráfico 26. Dureza vs Porcentaje de incorporación de filler.



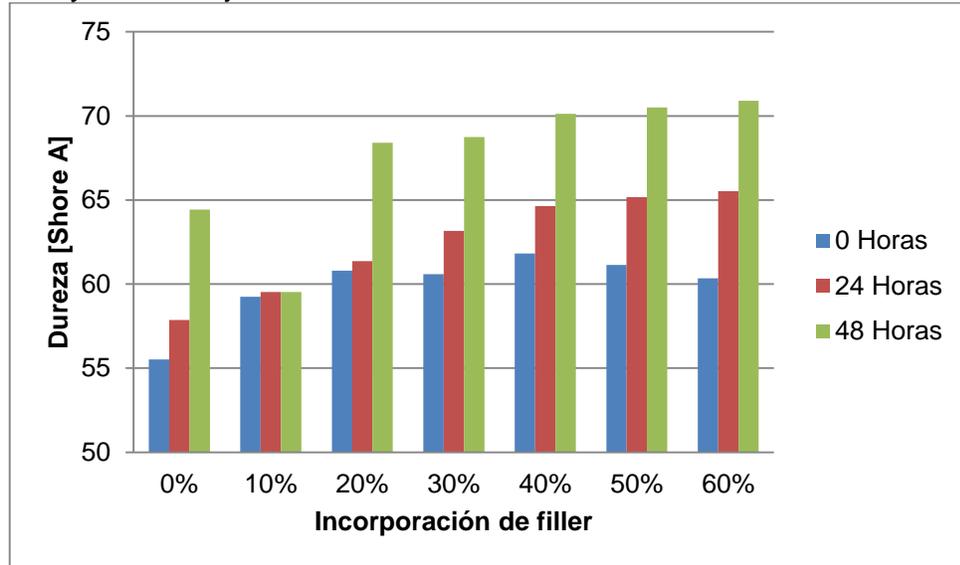
Fuente: elaboración propia.

En relación al gráfico 26, el mínimo requerido para la dureza en el área de la caña es de 55 Shore A, por lo que, todas las mezclas estudiadas en esta sección cumplen favorablemente con esta característica mecánica. En la mezcla N° 1 se realizó la incorporación del 10 % del subproducto generando un notable y desfavorable aumento en la propiedad mecánica, debido a que está relacionada inversamente con la resistencia a la tracción y la elongación. Es decir, un aumento de dureza genera una disminución en alguna de las propiedades nombradas.

Por otra parte, a pesar de presentar un aumento considerable en la propiedad al incorporar filler en la mezcla, ninguna de las compuestas propuestas sobrepasa el máximo límite (62 Shore A) de aceptación, pero sí limita las mezclas propuestas.

En la gráfica 27, se aprecia el comportamiento de la dureza al someter fragmento con diferentes porcentajes de filler a envejecimiento acelerado, el efecto a causa del envejecimiento térmico acelerado es el aumento progresivo de la variable, como se contempla en la tabla 28, para una pieza envejecida 100°C durante 24 horas tomando como referencia una probeta sin envejecer es de + 4.2% para la mezcla con 0% de caucho crudo y de +16.1% para un tiempo de 48 horas. Ahora bien, al aumentar la cantidad de filler en la mezcla (10%, 20%, 30%, 40%, 50%) se observa un aumento desfavorable en la propiedad.

Gráfico 27. Dureza vs Porcentaje de incorporación de filler después del ensayo de envejecimiento.



Fuente: elaboración propia.

Como se había mencionado anteriormente, los valores obtenidos se encuentran acorde con la literatura. Debido a que la pieza expuesta a deterioro térmico genera el rompimiento de los enlaces polisulfuro en monosulfuro y disulfuro causando una mala distribución de los enlaces y aun aumento de la dureza<sup>99</sup>. El porcentaje de cambio depende del caucho base empleado, según MORREL<sup>100</sup> se debe a un aumento de densidad de reticulación, es decir, una mayor cantidad de enlaces presentes en el material, por esta razón ocurre un incremento en la dureza y fragilidad.

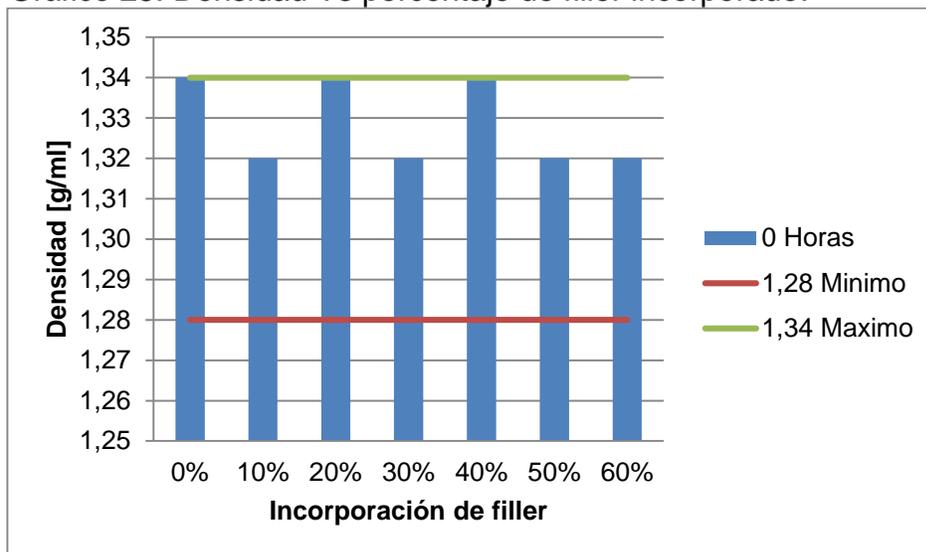
El envejecimiento térmico de una mezcla depende principalmente de los compuestos incluidos en la mezcla, por lo que, a través, de diferentes aditivos se puede mejorar la propiedad de un polímero que no tenga dicha característica.

**6.1.2.5 Densidad:** La masa presente en un volumen, se relaciona con el peso final del producto terminado, por cual se encuentra contemplado entre un parámetro de calidad como el expuesto a continuación.

<sup>99</sup> CARTAYA. Op.cit. Pág. 49

<sup>100</sup> MORRELL. Paul. SKINNER. Anthony. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. Science Direct. 6 Septiembre 2003. Vol. 22. N°6. Pág. 651-656. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294180200171X#>

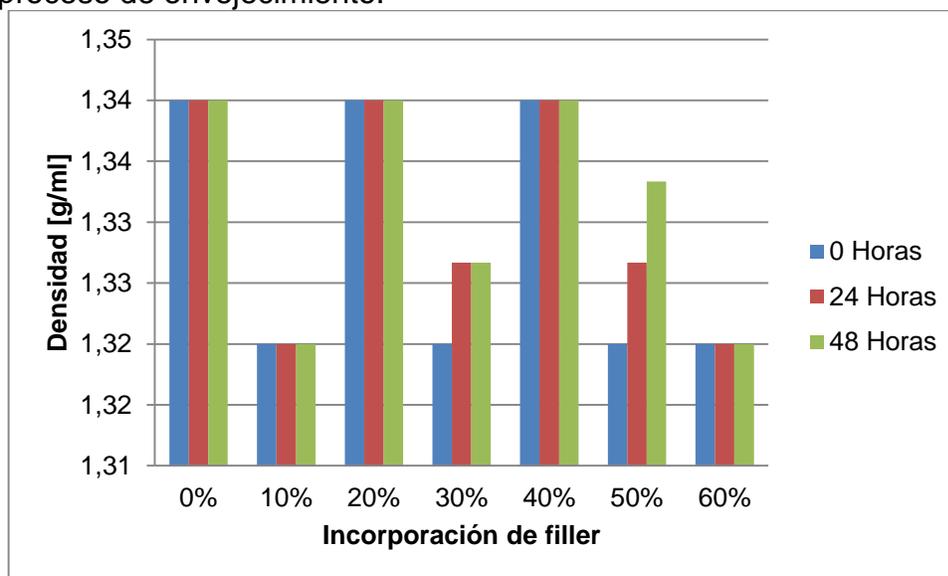
Gráfico 28. Densidad Vs porcentaje de filler incorporado.



Fuente: elaboración propia.

Como se puede observar en el gráfico anterior, la densidad para la caña no es un criterio que se vea afectado con el incremento del porcentaje de incorporación, esta se encuentra oscilando con 1 punto de diferencia entre el límite de aceptación, un cambio insignificante para dicha propiedad, se encuentra entre los posibilidades de cambio de una producción en masa.

Gráfico 29. Densidad Vs porcentaje de filler incorporado después del proceso de envejecimiento.



Fuente: elaboración propia.

De igual forma, someter la pieza a cierta deterior acelerado a 100°C durante 24 y 48 horas, no contiene incidencia en dicha propiedad. En la tabla 28 se examina el porcentaje de cambio de dicha propiedad que para este caso es de 0% para los compuestos N° 0, 1, 2, 4 y 5 con 0%, 10%, 20%, 40%, 50%. Para la mezcla N°3 y 6 tomando como referencia la probeta sin envejecer, se obtiene un porcentaje de cambio 0.50 - 0.51% para un tiempo de 24 horas y 0.51 -1.01% para un tiempo de 48 horas.

**6.1.2.6 Flexión-fatiga.** El ensayo destinado a la simulación del paso esta es la prueba cualitativa más importante que la caña de la caucho presenta, debido a que durante su uso esta va a estar sometida a flexiones constante y es importante que el caucho no presente grietas, fisuras o genere la migración de los compuestos. En el caso de la caña las mezclas N° 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 completaron en su totalidad los ciclos sin presentar cambio de color, migración de compuestos o agrietamiento de la pieza sin envejecer la probeta. De igual forma en los tiempos 48 y 24 horas de envejecimiento acelerado la pieza finalizó el ciclo propuesto, sin generar fisuras o grietas en su superficie.

Pérdida de algunos aditivos se da como respuesta la exposición al envejecimiento acelerado de algunas piezas, el cambio produce un efecto negativo en el material, en el caso del caucho es la migración o floración de algún compuesto incluido en la formulación. La migración de algún compuesto se da como consecuencia de la baja solubilidad del antidegradante con el caucho empleado, estructura y temperatura del proceso<sup>101</sup>, en la pieza se puede observar cambios de color a causa de la acumulación de un compuesto, el efecto del antiozonante depende de la acción de antidegradante al ser baja, en el caso de ocurrir migración ambos compuestos se ven perjudicados.

Como se hacía mencionado anteriormente las probetas elaboradas para el ensayo finalizan los ciclos límites de aprobación, sin generar falencias como la presencia de grietas o fisuras, por otra parte, los especímenes generaron la migración de los antidegradante a la superficie generando un aspecto de material con visos brillantes, al poner la pieza en reposo después de someterla al ensayo.

A continuación, se observa un resumen de las propiedades analizadas y la alternativa seleccionada según los criterios de mayor interés para la empresa.

---

<sup>101</sup>DICK, Jhon S. Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance. Hanser Publishers. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CBTM51/rubber-technology-compounding/antidegrad-introduction>

Tabla 29. Cumplimiento de las formulaciones en base a caucho crudo.

| Propiedades mecánicas | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Rasgadura             | X   | ✓   | X   | ✓   | ✓   | X   |
| Tensión               | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | X   |
| Elongación            | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   |
| Dureza                | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   |
| Densidad              | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   |
| Flexión agrietamiento | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   |
| Flexión por fisura    | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   |
|                       | 5%  | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% |
| Abrasión              | X   | X   | X   | ✓   | ✓   | X   |
| Flexión               | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   |
| Densidad              | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   |
| Dureza                | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | ✓   | X   |

Fuente: elaboración propia

Considerando el análisis de resultados de los ensayos mecánicos realizados en cada una de las áreas de la bota, no es viable emplear la alternativa de incorporación de subproducto de caucho (filler) en la caña, debido a la migración de algunos compuestos a la superficie dando el aspecto de material brillante a la semana se realizar la experimentación. Por ende, la alternativa seleccionada es la incorporación de filler en la suela.

El porcentaje de incorporación de seleccionado se escogerá con base a favor de la propiedad de abrasión, se requiere que esta tenga como máximo un valor de 220 mm<sup>3</sup>. Según los datos expuestos en la tabla 16 en cero 0 horas de envejecimiento el porcentaje que se acopla a dicha incorporación es 40% de caucho crudo y 60% de la mezcla de polibutadieno, es decir, la mezcla N°15.

## 7. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

### 7.1 DISEÑO FACTORIAL CON DOS FACTORES

Es un experimento factorial donde se considera el hecho de tener a niveles para el factor A y b niveles para el B, teniendo la posibilidad de interactuar entre ambos factores; Cada una de las interacciones posee n repeticiones.

Ecuación 9. Ecuación diseño de factorial con dos factores

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + e_{ijk}$$

Fuente: Montgomery, Douglas. Probabilidad y estadística para ingeniería y administración. Diseño de experimentos con varios factores. Segunda edición, Mexico, Continental S.A. 1993. Pág 459.

Donde  $Y_{ijk}$ , es la variable aleatoria que representa la observación k-ésima en el nivel i-ésimo del primer factor (A) y en el nivel j-ésimo del segundo factor (B),  $\mu$  es un efecto constante,  $\alpha\beta_{ij}$  es la interacción entre ambos factores y  $e_{ijk}$  es el error experimental que se genera.

Las probetas empleadas para el desarrollo de este proyecto, se fabricaran empleando diferentes porcentajes de filler (10, 20, 30, 40, 50 y al 60%) para la caña y (5, 10, 20, 30, 40, 50%) en el caso de la suela, cada una con 3 réplicas con un total de 63 datos. Una vez obtenidas los especímenes se someterá a un ensayo de envejecimiento acelerado en dos periodos (24 y 48 horas) de deterioro.

**7.1.1 Anova.** El desenlace del anova se soluciona empleando una herramienta estadística la cual, utiliza los procesos expuestos a continuación:

1. Se halla suma de cada una de las réplicas.
2. Se calcula la suma de cuadrados total para los factores A, B, su interacción y para el error.
3. Se estiman los grados de libertad para cada factor, la interacción y su error.
4. Se obtienen los valores correspondientes al cuadrado medio.
5. Para finalizar se halla el valor de F y P.

La suma de cuadrado se basa en identificar el efecto que conlleva la variable y su interacción, empleando las ecuaciones:

Ecuación 10. Suma de cuadrados

$$SCE_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a Y_{i..}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b Y_{.j.}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b Y_{ij.}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N} - SCE_A - SCE_B$$

$$SCE_E = SCT - SCE_A - SCE_B - SCE_{AB}$$

Fuente: Montgomery, Douglas. Probabilidad y estadística para ingeniería y administración. Diseño de experimentos con varios factores. Segunda edición, México, Continental S.A. 1993. Pág 463

**Tabla 30.** Resumen de ecuaciones empleadas en la resolución del anova.

| Fuente de Variación | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Cuadrados medios                        | F                      |
|---------------------|--------------------|-------------------|---|------------------------|
| Entre factor A      | a-1                | $SCE_A$           | $CM_A = \frac{SCE_A}{a-1}$              | $\frac{CM_A}{CM_R}$    |
| Entre factor B      | b-1                | $SCE_B$           | $CM_B = \frac{SCE_B}{b-1}$              | $\frac{CM_B}{CM_R}$    |
| Entre factor AB     | (a-1)(b-1)         | $SCE_{AB}$        | $CM_{AB} = \frac{SCE_{AB}}{(a-1)(b-1)}$ | $\frac{CM_{AB}}{CM_R}$ |
| Error R             | ab(n-1)            | $SCE_R$           | $CM_R = \frac{SCE_R}{a * b(n-1)}$       |                        |
| Total               | abn -1             | $SCE_T$           |   |                        |

Fuente: Montgomery, Op.cit. Pág 462.

A Continuación, se plantean las hipótesis empleadas en el análisis de datos de cada una de las propiedades mecánicas de la bota de caucho. En el caso del porcentaje de incorporación ( $H_P$ ), el tiempo de envejecimiento ( $H_T$ ) y la interacción ( $H_0$ ) de ambas variables las hipótesis están dadas por

**7.1.1.1 Hipótesis:** A continuación se presentan las hipótesis nulas y alternas aplicadas en el diseño de experimentos completamente aleatorizado.

- **Hipótesis nula ( $H_{P0}$ ):** No hay efecto del porcentaje de incorporación del filler en las propiedades mecánicas de la bota de caucho [ $H_{P0} = \alpha = 0$ ].
- **Hipótesis alterna ( $H_{P1}$ ):** Hay efecto del porcentaje de incorporación del filler en las propiedades mecánicas de la bota de caucho [ $H_{P0} = \alpha \neq 0$ ].
- **Hipótesis nula ( $H_{T0}$ ):** No hay efecto del tiempo de envejecimiento en las propiedades mecánicas de la bota de caucho [ $H_{P0} = \beta = 0$ ].
- **Hipótesis alterna ( $H_{T1}$ ):** Hay efecto del tiempo de envejecimiento en las propiedades mecánicas de la bota de caucho. [ $H_{T1} = \beta \neq 0$ ].
- **Hipótesis nula ( $H_0$ ):** No tienen un efecto significativo el porcentaje de incorporación de filler en las propiedades mecánicas de la bota de caucho tras el envejecimiento acelerado. [ $H_0 = \alpha\beta = 0$ ].
- **Hipótesis alterna ( $H_1$ ):** Tienen un efecto significativo el porcentaje de incorporación de filler en las propiedades mecánicas de la bota de caucho tras el envejecimiento acelerado. [ $H_0 = \alpha\beta \neq 0$ ].

**7.1.2 ANOVA PARA PRUEBAS MECANICAS DE LA SUELA:** A continuación se llevan a cabo el desarrollo del anova para las pruebas mecánicas (Abrasión, flexión, dureza, densidad) correspondiente al sector de la suela.

**7.1.2.1 Anova prueba de abrasión:** Para el diseño de experimentos Anova, las hipótesis planteadas son llamadas ( $H_{AP}$ ), ( $H_{AT}$ ) y ( $H_{A0}$ ) en las cuales se identifica el efecto de la variable entre los niveles de forma conjunta e individual.

$$H_{AP0} = \alpha = 0 \quad H_{AP1} = \alpha \neq 0$$

$$H_{AT0} = \beta = 0 \quad H_{AT1} = \beta \neq 0$$

$$H_{A0} = \alpha\beta = 0 \quad H_{A1} = \alpha\beta \neq 0$$

Se procede a ordenar los datos e implementar el proceso descrito en el anteriormente, iniciando con la selección del factor A y B.

Tabla 31. Datos para la propiedad de abrasión.

| A                            | B     |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                              | 0     | 5     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| 0                            | 127,4 | 127,8 | 146,6 | 168,2 | 198,0 | 217,2 | 250,1 |
|                              | 119,6 | 130,3 | 145,6 | 167,0 | 197,2 | 218,3 | 260,0 |
|                              | 120,1 | 128,1 | 145,8 | 168,0 | 198,9 | 219,0 | 248,9 |
|                              | 178,7 | 190,1 | 203,8 | 238,1 | 258,6 | 278,9 | 317,9 |
| 24                           | 180,4 | 194,3 | 207,5 | 230,3 | 249,6 | 269,4 | 319,8 |
|                              | 179,1 | 192,9 | 205,4 | 234,4 | 251,8 | 275,3 | 315,4 |
|                              | 210,5 | 215,7 | 234,3 | 273,8 | 307,4 | 343,7 | 380,0 |
| 48                           | 211,8 | 213,5 | 229,1 | 270,4 | 305,1 | 350,8 | 379,2 |
|                              | 209,7 | 215,3 | 230,1 | 272,2 | 307,0 | 347,1 | 375,1 |
| $\Sigma$ Datos = $Y_{...}$ = |       |       |       |       |       |       | 14411 |

Fuente: elaboración propia.

Tabla 32. Suma década una de las réplicas.

| A        | B     |       |        |        |       |       |        | $\Sigma$ |
|----------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|----------|
|          | 0     | 5     | 10     | 20     | 30    | 40    | 50     |          |
| 0        | 367,1 | 386,2 | 438,0  | 503,3  | 594,0 | 654,5 | 759,0  | 3702,1   |
| 24       | 538,2 | 577,3 | 616,7  | 702,8  | 760,0 | 823,6 | 953,1  | 4971,7   |
| 48       | 632,0 | 644,5 | 693,5  | 816,4  | 951,0 | 951,0 | 1080,0 | 5736,9   |
| $\Sigma$ | 1537  | 1608  | 1748,2 | 2022,4 | 2274  | 2429  | 2792   |          |

Fuente: elaboración propia.

Posteriormente se calculan a suma de cuadrados haciendo uso de la ecuación 10.

$$SCE_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a Y_{i..}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_A = \frac{1}{7 * 3} \sum (3702,1^2 + 4971,7^2 + 5736,9^2) - \frac{14411^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_A = 100600,227$$

$$SCE_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b Y_{.j.}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_B = \frac{1}{7 * 3} \sum (1537,4^2 + 1607,9^2 + 1748,2^2 + 2022,4^2 + 2273,6^2 + 2429,1^2 + 2792,1^2) - \frac{14411^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_B = 143783,3794$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b Y_{ij}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N} - SCE_A - SCE_B$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{3} \sum (367,1^2 + 386,2^2 + 438,0^2 + 503,3^2 + 594,0^2 + 654,5^2 + 759,0^2 + 538,2^2 + 577,3^2 + 616,7^2 + 702,8^2 + 760,0^2 + 823,6^2 + 953,1^2 + 632,0^2 + 664,5^2 + 693,5^2 + 816,4^2 + 919,5^2 + 951,0^2 + 1080,0^2) - \frac{14411^2}{3 * 7 * 3} - 100600,227 - 143783,3794$$

$$SCE_{AB} = 1437,51$$

$$SCE_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_T = \sum (127,4^2 + 119,6^2 + 120,1^2 + 178,7^2 + 180,4^2 + 179,1^2 + 210,5^2 + 211,8^2 + 209,7^2 + 127,8^2 + 130,7^2 + 128,1^2 + 190,1^2 + 194,3^2 + 192,9^2 + 215,7^2 + 213,5^2 + 215,3^2 + 146,6^2 + \dots + 370,0^2 + 260,0^2 + 350,0^2) - \frac{14411^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_T = 246753,1565$$

$$SCE_E = SCT - SCE_A - SCE_B - SCE_{AB}$$

$$SCE_E = 246753,1565 - 100600,227 - 143783,3794 - 1437,512934$$

$$SCE_E = 932,0371487$$

Luego, se estiman los grados de libertad para el factor A, el B junto con su interacción, adicionalmente el error.

$$Gl_A = a - 1$$

$$Gl_B = b - 1$$

$$Gl_{AB} = (a - 1)(b - 1)$$

$$Gl_E = ab(n - 1)$$

$$Gl_T = (abn - 1)$$

$$Gl_A = 3 - 1$$

$$Gl_B = 7 - 1$$

$$Gl_{AB} = (3 - 1)(7 - 1)$$

$$Gl_E = 21(3 - 1)$$

$$Gl_T = (abn - 1)$$

$$Gl_A = 2$$

$$Gl_B = 6$$

$$Gl_{AB} = 12$$

$$Gl_E = 42$$

$$Gl_T = 62$$

Posteriormente, se procede a estimar el valor correspondiente cuadrados medios como se observa continuación.

$$CM_A = \frac{SCE_A}{a-1} = \frac{100600,227}{3-1} = 50300,1$$

$$CM_B = \frac{SCE_B}{b-1} = \frac{143783,379}{7-1} = 23963,896$$

$$CM_{AB} = \frac{SCE_{AB}}{(a-1)(b-1)} = \frac{1437,5129}{(3-1)(7-1)} = 119,7927$$

$$CM_R = \frac{SCE_R}{a * b(n-1)} = \frac{932,037}{3 * 7(3-1)} = 932,037$$

Para finalizar se identifican los valores de la variable  $F_{Máx c}$  y  $F_{Tablas}$ , este valor nos permite tomar una decisión acertada frente a la aceptación o rechazo de la hipótesis planteada con el criterio de  $F_{Máx c} > F_{Tablas}$ , en caso de cumplirse se rechaza la hipótesis nula, por ende se acepta la alterna.

$$F_1 = \frac{CM_A}{CM_R} = \frac{50300,1134}{22,19136068} = 2266,65297$$

$$F_2 = \frac{23936,89}{22,19136068} = 1079,87504$$

$$F_3 = \frac{CM_{AB}}{CM_R} = \frac{119,7927445}{22,19136068} = 5,39817$$

Con una confiabilidad del 95% en la prueba F se obtiene:

$$F_{0,05,2-62} = 3,219 \quad 2266,6 > 3,219 \quad \text{Se Rechaza la Hipótesis nula}$$

$$F_{0,05,6-62} = 2,323 \quad 1079,8 > 2,323 \quad \text{Se Rechaza la Hipótesis nula}$$

$$F_{0,05,12-62} = 1,99 \quad 5,39 > 1,991 \quad \text{Se Rechaza la Hipótesis nula}$$

Tabla 33. Tabla ANOVA para el diseño factorial para dos factores para la prueba de abrasión.

| Fuente de varianza           | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F      | Probabilidad            | Valor crítico de F |
|------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|-------------------------|--------------------|
| Muestra                      | 100600,2          | 2                  | 50300,1                   | 2266,6 | $1,66 \times 10^{-43}$  | 3,219              |
| Columnas                     | 143783,4          | 6                  | 23963,8                   | 1079,8 | $2,43 \times 10^{-443}$ | 2,323              |
| Interacción Dentro del grupo | 1437,5            | 12                 | 119,7                     | 5,39   | $1,95 \times 10^{-5}$   | 1,991              |
| Total                        | 246753,1          | 62                 | 22,1                      |        |                         |                    |

Fuente: elaboración propia.

La conclusión del diseño factorial de dos factores, se encierra en que hay efecto del porcentaje de incorporación del filler, tiempo de envejecimiento y su interacción en las propiedades mecánicas de la bota de caucho para las mezclas realizadas. Suponiendo un comportamiento lineal se obtiene el siguiente comportamiento.

Ecuación 11. Diseño factorial aplicado al ensayo mecánico [abrasión]

$$Y_{ijk} = \alpha A + \beta B + \alpha\beta AB + E$$

Fuente: elaboración propia.

**7.1.2.2 Anova prueba flexión.** De igual forma se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de flexión, obteniendo como resultado:

Hipótesis

$$\begin{aligned} H_{IP0} &= \alpha = 0 & H_{IP1} &= \alpha \neq 0 \\ H_{IT0} &= \beta = 0 & H_{IT1} &= \beta \neq 0 \\ H_{I0} &= \alpha\beta = 0 & H_{I1} &= \alpha\beta \neq 0 \end{aligned}$$

Con una confiabilidad del 95% en la prueba F se obtiene

$$\begin{array}{ll} F_{0.05,2-62} = 3,219 & 58,767 > 3,219 \text{ se Rechaza Hipótesis nula} \\ F_{0.05,6-62} = 2,323 & 368,7 > 2,323 \text{ se Rechaza Hipótesis nula} \\ F_{0.05,12-62} = 1,99 & 8,789 > 1,991 \text{ se Rechaza Hipótesis nula} \end{array}$$

Los cálculos empleados en el diseño de experimentos de factorial de dos factores para el ensayo de flexión están localizados en ANEXO C.

**7.1.2.3 Anova prueba dureza.** De igual forma se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de dureza, obteniendo como resultado:

Hipótesis

$$\begin{aligned} H_{DP0} &= \alpha = 0 & H_{DP1} &= \alpha \neq 0 \\ H_{DT0} &= \beta = 0 & H_{DT1} &= \beta \neq 0 \\ H_{D0} &= \alpha\beta = 0 & H_{D1} &= \alpha\beta \neq 0 \end{aligned}$$

Con una confiabilidad del 95% en la prueba F se obtiene

$$\begin{array}{ll} F_{0.05,2-62} = 3,219 & 233,5 > 3,219 \text{ se Rechaza la Hipótesis nula} \\ F_{0.05,6-62} = 2,323 & 23,95 > 2,323 \text{ se Rechaza la Hipótesis nula} \\ F_{0.05,12-62} = 1,99 & 1,83 < 1,991 \text{ se Acepta la Hipótesis nula} \end{array}$$

Los cálculos empleados en el diseño de experimentos de factorial de dos factores

para el ensayo de dureza están localizados en ANEXO C.

**7.1.2.4 Anova prueba densidad.** De igual forma se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de densidad, obteniendo como resultado:

Hipótesis

$$\begin{aligned} H_{IP0} &= \alpha = 0 & H_{DP1} &= \alpha \neq 0 \\ H_{IT0} &= \beta = 0 & H_{IT1} &= \beta \neq 0 \\ H_{I0} &= \alpha\beta = 0 & H_{I1} &= \alpha\beta \neq 0 \end{aligned}$$

Con una confiabilidad del 95% en la prueba F se obtiene

$$\begin{array}{ll} F_{0.05,2-62} = 3,219 & 4,628 > 3,219 \text{ se Rechaza la Hipótesis nula} \\ F_{0.05,6-62} = 2,323 & 377,8 > 2,323 \text{ se Rechaza la Hipótesis nula} \\ F_{0.05,12-62} = 1,99 & 3,027 > 1,99 \text{ se Rechaza la Hipótesis nula} \end{array}$$

Los cálculos empleados en el diseño de experimentos de factorial de dos factores para el ensayo de densidad están localizados en ANEXO C.

## 7.2 RESUMEN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En la siguiente tabla se encuentran las conclusiones del modelo estadístico para la suela.

Tabla 34. Conclusiones de diseño de experimentos al incorporar filler y someter a un ensayo de envejecimiento acelerado.

| Propiedad mecánica | Porcentaje de incorporación | Tiempo de envejecimiento | Interacción         |
|--------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------|
| Suela              |                             |                          |                     |
| Abrasión           | Se rechaza Ho               | Se rechaza Ho            | Se rechaza Ho       |
| Flexión            | Se rechaza Ho               | Se rechaza Ho            | Se rechaza Ho       |
| Dureza             | Se rechaza Ho               | Se rechaza Ho            | <b>Se acepta Ho</b> |
| Densidad           | Se rechaza Ho               | Se rechaza Ho            | Se rechaza Ho       |

Fuente: elaboración propia.

Finamente, el diseño estadístico concluye que tanto el porcentaje de incorporación de caucho crudo como el tiempo de envejecimiento son factores que afectan las propiedades mecánicas del polímero como son la abrasión, flexión y en menor medida la densidad del polímero. Por otra parte, la dureza del material presentó un comportamiento diferente en cuanto a la interacción de los factores, debido a que no tiene un efecto significativo el porcentaje de incorporación de filler en las propiedades mecánicas de la bota de caucho tras el envejecimiento acelerado.

Según el porcentaje de envejecimiento acelerado a medida que se aumenta la cantidad de filler en la mezcla se genera una disminución en el porcentaje de cambio de la propiedad, por lo que es posible y adecuado incluir caucho crudo en la mezcla hasta determinadas proporciones con el fin de cumplir el objetivo.

## 8. FORMULACIÓN A BASE DE FILLER INCORPORACIÓN SELECCIONADA

Teniendo en cuenta el análisis de las pruebas mecánicas a la bota, las mezclas con mejor comportamiento tuvieron fueron empleadas en la fabricación de la suela, en especial a medianos porcentajes de filler incorporado. A partir de lo anterior, para obtener resultados satisfactorio se seleccionó la mezcla N°15 (20% filler, 20% filler obtenido del banbury y 60% de mezcla a base de polibutadieno).

### 8.1 ELABORACIÓN DE LAS BOTAS CON LA FORMULACIÓN SELECCIONADA

Con el propósito de evaluar el comportamiento de la mezcla elegida (Mezcla N° 15) en el proceso, se elaboraron 5 pares de botas a nivel piloto para determinar ciertos criterios de aprobación y enviar a pruebas de uso.

Para su elaboración se empleó el proceso descrito en el capítulo 1 sección 2.1 gráfico 2. Inicialmente se toman filler de diferentes tiempos de almacenamiento y se mezclan, posteriormente y con ayuda del banbury se mezclan los aditivos necesarios para la realizar la mezcla patrón, se otorga un tiempo de reposo, luego se adicionan los acelerantes y nuevamente entra en una etapa de reposo, al finalizar ambos procesos se elabora la homogeneización de la mezcla seleccionada, como se observa en la figura 26.

Figura 26. Homogenización de mezclas seleccionada.



Fuente: elaboración propia

Se toma un fragmento destinado a la reometría del compuesto a 150°C, para determinar el tiempo de vulcanización (Anexo D), arrojando un tiempo óptimo de 4.874 min, el apropiado para el proceso de vulcanización (no debe ser superior a 5 minutos).

A partir del compuesto obtenido con la mezcla seleccionada, se elaboraron las

probetas requeridas para verificar la calidad de la mezcla (abrasión, flexión, dureza y densidad) verificando los resultados obtenidos. Los valores obtenidos en la tabla 35 comparados con resultados estimados anteriormente en la experimentación mostraron una discrepancia del 5, 0, 1.5, 0.007 para las pruebas de abrasión, flexión, dureza y densidad respectivamente.

Tabla 35. Propiedades mecánicas de la mezcla seleccionada

| Propiedad                   | Resultado | Promedio | Parámetro | Cumple |
|-----------------------------|-----------|----------|-----------|--------|
| Abrasión [mm <sup>3</sup> ] | 214       | 213,3    | 220 Max   | ✓      |
|                             | 211       |          |           |        |
|                             | 215       |          |           |        |
| Flexión [ciclos]            | 150.000   | 150.000  | > 150.000 | ✓      |
|                             | 150.000   |          |           |        |
|                             | 150.000   |          |           |        |
| Dureza [Shore A]            | 58,9      | 59,4     | 61 Max    | ✓      |
|                             | 59,1      |          |           |        |
|                             | 60,2      |          |           |        |
| Densidad [g/ml]             | 1.16      | 1,18     | 1,20      | ✓      |
|                             | 1.20      |          |           |        |
|                             | 1.20      |          |           |        |

Fuente: elaboración propia.

No ocurre mayor variación en el proceso al realizar el procedimiento a nivel piloto, por ende se continúa con el proceso fabricación de la suela, pasando por el túnel de enfriamiento la mezcla y posteriormente sometiendo a un tiempo de reposo para evitar que se encoja a lo largo del moldeo. La mezcla es trasladada a calander donde se formará una larga lámina con un grabado en específico (figura 27), para facilitar el almacenamiento es fragmentada y colocada en tablas separadas evitando que se peguen o dañen el grabado otorgado.

Figura 27. Mezcla seleccionada en proceso de calander.



Fuente: elaboración propia.

Posteriormente, pasan a la selección del troquelado (figura 28) donde el caucho crudo es cortado bajos los tallajes requeridos por producción.

Figura 28. Suelas con la mezcla seleccionada.



Fuente: elaboración propia

A Continuación, la mezcla seleccionada es transportada al área de ensamblaje donde de forma manual se fabrica la bota que finalmente será introducida en la autoclave y vulcanizada.

Figura 29. Ensamblaje de bota de caucho.



Fuente: elaboración propia

**8.1.1 Criterios de aceptación de calidad del producto.** Los criterios descritos a continuación son los criterios necesarios.

1. **Calandreo:** Durante el proceso de moldeado de la suela la pauta de calandreado es muy importante y la mezcla debe superarla sin dificultad, ya que de no hacerlo tendrá como respuesta una demora en el tiempo de proceso, debido a que materia debería ser de nuevo procesada y devuelta al proceso. La mezcla seleccionada supera el requerimiento.
2. **Montaje:** Después de realizar el troquelado de las suelas estas ingresan al sección de ensamblaje, donde de forma manual cada una de las piezas son colocadas estirando el material y acoplándolo al molde, en este paso, la mezcla debe ser de fácilmente maleable para evitar un exceso de fuerza. La mezcla seleccionada supera el requerimiento.
3. **Cambio de tamaño:** La mezcla anteriormente planteada para la suela presentaban el inconveniente, de contracción del material al mezclarse con los diferentes porcentajes de filler después del proceso de reticulación, rompiendo el material. Con la mezcla actualmente propuesta no genera dicho efecto, la mezcla se comporta de forma adecuada.
4. **Pigmentación:** El filler presenta un color gris claro, al mezclarse con el porcentaje seleccionado se homogeniza en su totalidad sin afectar la tonalidad estándar de la mezcla. La mezcla seleccionada supera el requerimiento
5. **Aspecto:** A causa de filler obtenido del banbury la suela presenta una superficie en algunas botas un aspecto rugosa, si se observa detalladamente, pero

para los requisitos de calidad la bota se encuentra entre los estándares de calidad dando como resultado que la mezcla seleccionada supera el requerimiento.

La mezcla propuesta logra cumplir todos los parámetros de calidad, exigidos por la compañía para llevar a cabo su comercialización. En la figura 30 se encuentra el producto final.

Figura 30. Botas de caucho con subproducto integrado.



Fuente: elaboración propia

## 9. ANALISIS DE COSTOS DE LA FORMULACIÓN BASADA EN FILLER Y POLIBUTADIENO

Considerando la formulación elegida en el capítulo anterior, se determinarán los beneficios económico de producción al seleccionar la mezcla N°15 (40% caucho crudo y 60% de polibutadieno) para la compañía Croydon Colombia S.A.

### 9.1 ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN DE SUELA CON BASE EN LA FORMULACIÓN ESTÁNDAR

La mezcla empleada para la fabricación de la suela con base en una mezcla tradicional, limita la inclusión del filler en el compuesto, debido al cambio del tamaño al vulcanizarse como se mencionó en el capítulo anterior.

Los costos de producción para la fabricación de las suelas empleadas en las botas de caucho se basan en costos en materia prima, alquiler de predio para almacenar, costo en conservantes entre otros.

La demanda periódica de mensual varía dependiendo la época del año en promedio se producen cerca de 9240 pares, lo que equivale a 4620 Kg de compuesto; Se requieren usar diferentes aditivos, rellenanter, acelerantes, antiozonantes, antioxidantes, antidegradantes y cauchos en la elaboración de la bota de caucho como se observa en la tabla 36

Tabla 36. Costos de la formulación estándar.

| Componentes             | Formulación ESTANDAR |              |
|-------------------------|----------------------|--------------|
|                         | Dosis(Kg)            | Costos (COP) |
| Base elastomérica (SBR) | 15.922               | \$ 12.527    |
| Colorante               | 21.336               | \$ 12.041    |
| Aceite                  | 3.567                | \$ 6.294     |
| Antioxidante            | 0.395                | \$ 18.497    |
|                         | 0.790                | \$ 8.484     |
|                         | 0.592                | \$ 9.881     |
| Ayudantes de proceso    | 0.148                | \$ 7.595     |
|                         | 0.790                | \$ 36.245    |
| Lubricante              | 0.701                | \$ 12.191    |
| Activadores             | 0.059                | \$ 21.033    |
|                         | 0.450                | \$ 19.540    |
| Carga                   | 14.012               | \$ 7.262     |
|                         | 0.300                | \$ 17.103    |
| Acelerantes             | 0.700                | \$ 17.204    |
|                         | 0.990                | \$ 2.384     |

Tabla 36. (Continuación)

| Componentes         | Formulación ESTANDAR |              |
|---------------------|----------------------|--------------|
|                     | Dosis(Kg)            | Costos (COP) |
| Total               | 61.053               | \$ 645.200   |
| Total por kilogramo |                      | \$ 10.568    |

Por otra parte, el proceso actual cuenta con costos adiciones como son el área de almacenamiento requerida para contener el subproducto y el tratamiento adicional para evitar el quemado prematuro; En cuanto a la zona de almacenamiento, como se puede observar en la figura 31 corresponde a 40 m<sup>2</sup>, el alquiler mensualmente tiene un valor promedio de \$1'069.090COP. En cuanto a la cantidad de conservante añadido en la mezcla para disminuir el quemado prematuro es de 1% por cada Kg de caucho crudo; Se adiciona el 1% de ácido retardante y la misma proporción de retardante ideal con un costo de \$ 350.889 COP , \$917.724 COP respectivamente por Kg al mes.

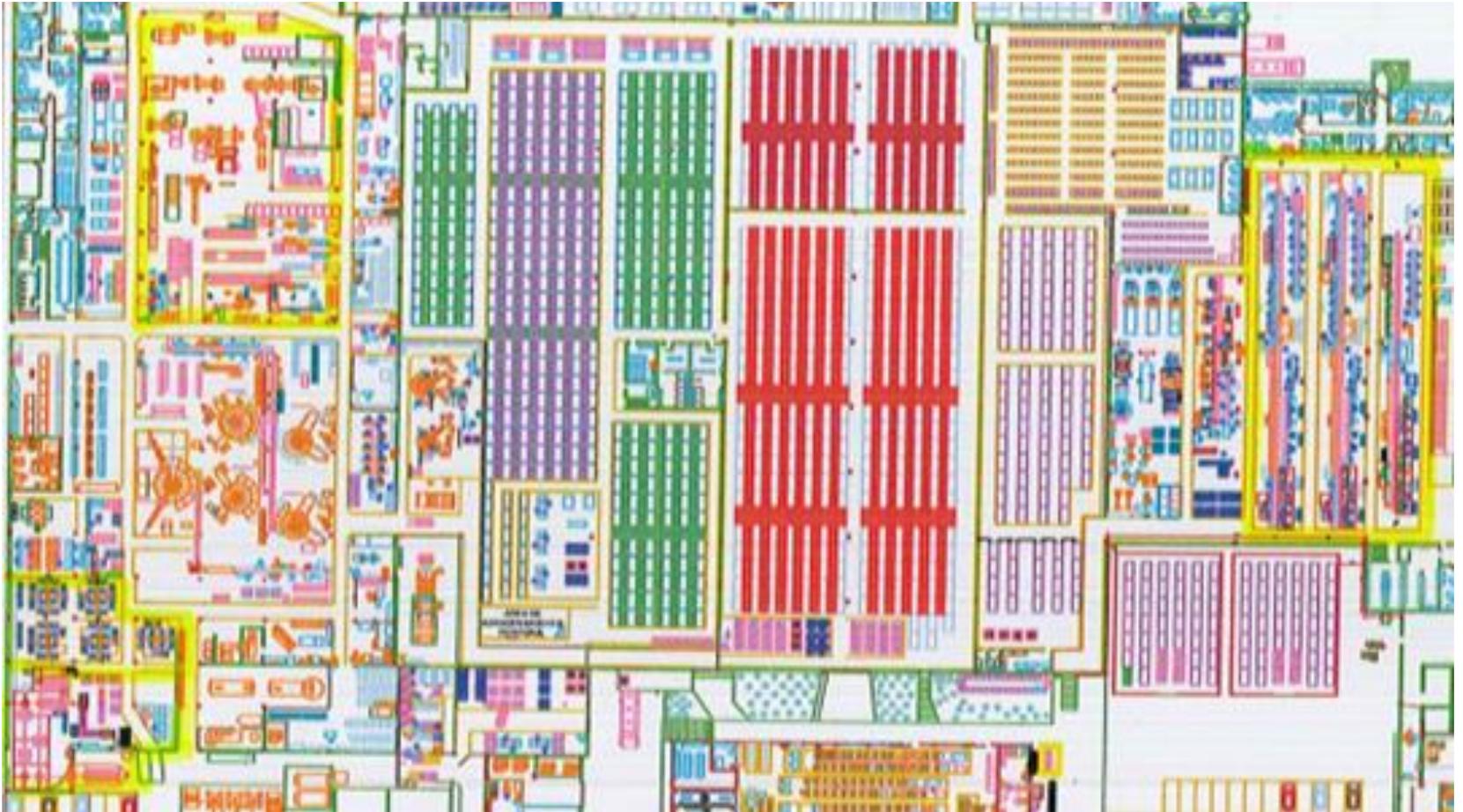
Tabla 37. Costos indirectos de producción.

| Costos           | Valor      |
|------------------|------------|
| Alquiler         | 1'069. 090 |
| Ácido retardante | 350. 889   |
| PVI              | 917. 724   |
| Total Mensual    | 2'337. 703 |
| Total por Kg     | \$ 505.996 |

Fuente: elaboración propia

El precio por kg se deriva de la adición de los costos indirectos de alquiler y conservantes que es de \$ 11.074 COP/Kg (asumiendo una producción mensual 9240 pares para el 2018).

Figura 31. Plano general de la compañía



Fuente: elaboración propia

## 9.2. ESTIMACIÓN DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN DE SUELA CON BASE EN CAUCHO CRUDO Y POLIBUTADIENO

A continuación, se estudian los costos relacionados con la mezcla N°15 que contiene 40% de caucho crudo y 60% de polibutadieno, es preciso mencionar que la alternativa seleccionada no requiere de una inversión de activos fijos. Solamente se tendrán en cuenta los costos de las materias primas requeridas para la fabricación del compuesto.

A causa del cambio del elastómero principal, el agente homogeneizante, los rellenos, lubricantes, antioxidantes, antidegradantes, activadores, los acelerantes, el agente vulcanizante y demás son en su mayoría diferentes a la formulación base, razón por la cual, el precio de la formulación con base en filler se espera sea menor, por lo cual se estiman los costos como se muestra en la tabla 38.

Tabla 38. Costos de la formulación de filler y polibutadieno seleccionada.

| Componentes                | Formulación en base a filler y polibutadieno |                     |
|----------------------------|--|---------------------|
|                            | Dosis<br>Kg                                  | Costos<br>COP       |
| Base elastomérica (BR)     | 10.904                                       | \$ 10.780           |
| Colorante                  | 35.050                                       | \$ 12.041           |
| Aceite                     | 4.907  | \$ 6.294            |
| Antioxidante               | 0.701  | \$ 18.497           |
|                            | 0.479  | \$ 15.990           |
| Ayudantes de proceso       | 0.358  | \$ 36.245           |
|                            | 0.701  | \$ 7.595            |
| Lubricante                 | 0.210  | \$ 12.191           |
| Carga                      | 5.452  | \$ 7.262            |
|                            | 0.351  | \$ 17.103           |
| Acelerante                 | 0.877  | \$ 17.204           |
|                            | 0.877  | \$ 2.384            |
| Filler banbury             | 26.00  | \$ 8.316            |
| Filler                     | 26.00  | \$ 8.316            |
| <b>Total</b>               | <b>112.867</b>                               | <b>\$ 1.107.183</b> |
| <b>Total por Kilogramo</b> |  | <b>\$ 9.810</b>     |

Fuente: elaboración propia.

## 9.3 DIFERENCIA DE LOS COSTOS

El propósito del proyecto es generar una alternativa que permita realizar la incorporación del subproducto de caucho crudo en la bota de caucho sin generar un efecto negativo en las propiedades mecánicas, incrementar costos en

producción o materia prima; En la tabla 39 se encuentran reflejados los costos de ambas formulaciones por Kg.

Tabla 39. Costos de ambas formulaciones por kg.

| Costos  | COP/Kg    |
|---|-----------|
| Costos formulación basada en Polibutadieno y filler | \$ 9.810  |
| Costos de las formulación estándar                  | \$ 11.074 |

Fuente: elaboración propia

El nuevo precio por kilogramo es menor al precio correspondiente a la mezcla estándar, por lo que, es útil económicamente para la compañía implementar el proyecto. A partir de los datos identificados en la tabla anterior, se calculará el valor del porcentaje de cambio.

Ecuación 12. Porcentaje de cambio del costo.

$$\% \text{ de cambio} = \left| \frac{\text{formulación estándar} - \text{formulación propuesta}}{\text{Costos de la formulacion estandar}} \right| \times 100$$

Con relación a la tabla 39 y la ecuación 12, se identificó el porcentaje de cambio en el precio para un 1 kg polímero estándar vs 1 kg del compuesto seleccionado. Como se puede observar en el resultado expuesto a continuación.

$$\% \text{ de cambio} = \left| \frac{11.074 - 9.810}{11.074} \right| \times 100 = 11,1976\%$$

El valor estimado (11.1976%) presentan ganancia para la compañía a nivel de costos en materiales para el proceso, por otra parte el costo de la fabricación de la bota en cuanto a proceso de mantiene de forma estándar, debido a que no se realizaron modificación en el tiempo, temperatura u hora labor.

Adicionalmente, con la formulación seleccionada llega a la abrasión deseada para la mezcla; Con relación en los costos para un par de botas a gran escala es de \$ 41.000 COP, lo que quiere decir, que si se implementa la nueva mezcla se tendrá un ahorro \$ 4.591 COP/par, eliminará inventario no deseado e inversiones en conservantes.

## 10. CONCLUSIONES

- El diagnóstico del proceso genera cerca de un 24,03% de pérdidas de materia prima en especial, en el área de ensamblaje de calzado convencional y banbury, lo que representa altos costos de producción, puesto que el costo por kg de filler perdido es de \$ 8,316 COP; hasta el mes de febrero se cuenta con un stock de cerca de 8 toneladas del subproducto (\$ 66.528.000 COP).
- Fundamentado en la literatura se eligió un caucho base para la nueva formulación de la suela, debida a que se evidenciaron resultados desfavorables (como contracción del tamaño del material) después de vulcanizar el compuesto. Los criterios usados para la selección fueron alto grado de abrasión, compatibilidad y costos, como consecuencia se seleccionó el polibutadieno como caucho base.
- La alternativa que permite realizar el mayor porcentaje de incorporación, es la suela a partir del nuevo compuesto (polibutadieno), el filler obtenido del banbury y el caucho crudo obtenido de las líneas de producción de calzado convencional. La alternativa de inclusión en la caña fue descartada, por la migración de un compuesto a la superficie una semana después de realizar la experimentación y dando un aspecto brillante a la pieza.
- La dureza del material es ve afectado por diferentes variables como son el tiempo de envejecimiento y la carga presente en la mezcla; En algunos casos, se relaciona directamente (abrasión, flexión, densidad) o indirectamente (rasgadura, tensión, elongación). Una de las principales causas del incremento en la magnitud de la variable, es el crecimiento de la cantidad de enlaces establecidos en el compuesto, dando como resultado un material más frágil.
- La saturación ocasionada por el rompimiento de los enlaces genera zonas de alto entrecruzamiento o puntos críticos en el material, ocasionando una disminución en la intensidad de fuerza soportada y haciendo que el compuesto se fracture.
- El porcentaje de cambio presentado en las propiedades mecánicas después del envejecimiento acelerado, se debe principalmente al efecto causado por la degradación de los enlaces polisulfuricos en monosulfuricos o disulfuricos provocando una disminución en la resistencia del material a causa de un aumento en la rigidez. Incluir filler en la mezcla disminuyendo el porcentaje de cambio favoreciendo las propiedades mecánicas, de acuerdo a las propiedades límites de aceptación la mezcla seleccionada corresponde al 40% de filler y 60% de polibutadieno.

- La fabricación de un compuesto debe poseer diferentes características indispensable; Una de las formas de sustentar que dicho particularidades es realizando diferentes ensayos mecánicos que comprueben la viabilidad y aprobación de la mezcla; En ese orden de ideas, para el compuesto de la suela el ensayo mecánico más importante es el grado de abrasión y para la zona de la caña la flexión de capellada
- La evaluación de las propiedades mecánicas del caucho a nivel laboratorio se desarrolló por medio de un diseño factorial de dos factores enfocado en la adición de subproducto en el compuesto y en determinado periodo de envejecimiento, se logró determinar que de acuerdo a las hipótesis propuestas tanto el tiempo de envejecimiento como la proporción de filler incorporado afectan las propiedades mecánicas de forma desfavorable. Con relación a la dureza para la interacción de ambos factores se observó que no tiene efecto el porcentaje de incorporación de envejecimiento tras diferentes periodos de deterioro.
- Es viable llevar a cabo la incorporación de subproducto en la mezcla, en vista de que el precio por kg de mezcla convencional es  $\frac{\$ 1.264 \text{ COP}}{\text{Kg}}$  más elevado que la mezcla propuesta, dando 11,1976 % de ganancia.

## 11. RECOMENDACIONES

- En vista de que la alternativa de la caña no fue totalmente viable debido a la migración, se recomienda cambiar el antioxidante por un más potente o la adición de ceras que eviten la floración de los compuestos y realizar nuevamente la incorporación de filler (como nueva oportunidad de trabajo de grado) para determinar si es posible corregir el efecto causado.
- Se sugiere investigar a cerca de la normativa de almacenamiento de elastómeros DIN 7716 a fin de preservar las propiedades del polímero antes de introducirse en el compuesto de la suela. Se recomienda adecuar un área para el almacenamiento del subproducto con mejores condiciones, debido a que actualmente se encuentra expuesto a rayos UV, lo que le causa un envejecimiento natural forzado
- Para optimizar el material se recomienda cambiar la orientación de los troqueles, de tal forma, que la parte superior del troquel uno se encuentre hacia arriba y en frente de la parte inferior del troquel dos.
- El proceso actualmente está separado por sectores dependiendo de la transformación del polímero, se sugiere optar por unir el área de calandreado al parte de troquelado, en el caso del proceso de la suela, y la extrusora al ensamblaje de calzado convencional para hacer el proceso más continuo.
- Algunas de las láminas de caucho crudo contienen desechos como bolsas, goma de mascar, entre otras. Por ende se aconseja realizar capacitaciones para los operarios acerca del trato de los subproductos.
- Se le recomienda a la compañía implementar un sistema de seguimiento más exacto de los subproductos generados, en cuanto a la fecha de generación y cantidad que se tiene almacenada, más exactamente en el área del molino Banbury.

## BIBLIOGRAFIA

AMAYA Andrés Mauricio. CASTAÑEDA María Juliana. Propuesta para el aprovechamiento de la rebaba de caucho vulcanizado generado por CROYDON Colombia S.A. Ingeniero químico. Fundación universidad de América. Ingenierías.2015. 26 .Ingeniería Química. Bogotá. Fundación Universidad de América, Facultad de ingeniería.

ANÓNIMO. Calandrado. Etapas de calandrado.[En línea: 11/12/2018] Disponible en: <http://tecnologia.delosplasticos.blogspot.com/2011/10/calandrado.html>

ANU Mary Joseph, BENNY George, MADHUSOODANAN AND ROSAMMA Alex, Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization. Rubber science. 21 de enero de 2015. Vol. 28. 82-121.

BELICZKY, Louis y FAJEN, John. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, industria del caucho. Edición 80. Agosto de 2000. Pag 1-4

BILLMEYER, Fred. Ciencia de los polímeros. Tecnología de los elastómeros. Barcelona- Bogotá- Buenos Aires- Caracas- México. Editorial Reverte S.A. 1975. Pág. 546

BULLYN, John. Reología y reometría. [En línea 05/12/2018] disponible en internet: [http://www.firp.ula.ve/archivos/curso/Reologia\\_2012\\_sf.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/curso/Reologia_2012_sf.pdf)

CARTAYA. Rafael. Evaluación de formulaciones de caucho natural con cargas orgánicas e inorgánicas. Ingeniero químico. Caracas. Universidad central de Venezuela. Facultad de ingeniería. 2004. Pág 49

CASTAÑO, Nelson. Incorporación de residuos de caucho vulcanizado pos industrial obtenido por trituración mecánica a mezclas puras de EPDM. Maestro en ingeniería. Universidad EAFIT. Ingeniera de producción, Medellín. 2012 Pág. 39

Diccionario de la real academia [en línea: 05/12/2018] disponible en: <http://dle.rae.es/?w=reologia>

DICK, Jhon S. Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance. Hanser Publishers. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00CBTM51/rubber-technology-compounding/antidegrad-introduction>

DUARTE, Heidy, RIVERA, Jully. Evaluación del efecto de los antidegradantes no manchantes de ceras parafínicas y fenoles en las propiedades mecánicas de la suela de caucho, en Croydon Colombia S.A. Trabajo de grado para optar al título

de Ingeniero Químico. Bogotá- Colombia. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. 2017. Pág 18. Antidegradante.

EIRICH, Frederick R. Science and technology of rubber. Edición 1. New York. Academic press. 1978.405

Ensayo de tensión. Escuela colombiana de ingeniería. [en línea] [http://copernico.escuelaing.edu.co/lpinilla/www/protocolos/MATE / tensión.pdf](http://copernico.escuelaing.edu.co/lpinilla/www/protocolos/MATE / tension.pdf) [citado 15 de septiembre de 2018]

FELIU, Jose, Los latices, En: SLT Caucho, 2015, N°5, Pág 18-23 ANU Mary Joseph, BENNY George, MADHUSOODANAN AND ROSAMMA Alex, Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization. Rubber Science. 21 de enero de 2015. Vol 28. 99-100.

GIRALDO. Alicia. Evaluación de la formulación para un asuela de caucho translucido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A. Ingeniero Químico. Bogotá-Colombia. Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. 2018. Pág 17.

GONZÁLEZ, C. Componentes involucrados en la formulación del caucho. Interempresasnet. [ En línea], Saltillo-México, Centro de investigación en química aplicada, 26 de Noviembre de 2018. Disponible en internet:<http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>

GROOVER, Mikell .Fundamentos de manufactura moderna. Tecnología de procesamiento de hule. Edición 1A. México. Pearson prentice hall .Pág. 366

GUTIERREZ. Wilder. Resistencia al desgaste abrasivo de recubrimientos producidos por proyección térmica para aplicaciones navales. Magíster en ingeniería mecánica. Universidad nacional de Colombia. Facultad de ingeniería, Bogotá. 2014 Pág. 10

HERNANDEZ, Fabián. Efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas y estructurales de elastómeros comerciales: estimaciones de la degradación del polímero a largo plazo. Magister en ciencias de la ingeniería con mención en Ingeniera Mecánica. Facultad de ingeniería. 2018. Pág. 14

HERRERA, Laura y PINEDA, Jair. Evaluación de la mezcla de etileno vinil acetato con caucho natural o sintético, para la incorporación en la formulación de suelas y cintas de calzado de la compañía Croydon Colombia S.A. Ingeniería Química. Bogotá. Fundación Universidad de América, Facultad de ingeniería. 2018. Pág. 36

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN, compendio de normas para trabajos escrito. NTC-1486-6166. Bogotá D.C.:El instituto, 2018. ISBN 9798588585873 153 p.

\_\_\_\_\_ Ensayo físico y mecánico. Determinación de la resistencia a la flexión mediante el método del flexómetro Bogotá, 2008 (NTC-ISO-5402).

\_\_\_\_\_ Propiedades del caucho. Determinación de dureza con durómetro: ICONTEC, Bogotá. 2006 (NTC 467)

\_\_\_\_\_ Determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos. Bogotá, 2006 (NTC 445).

\_\_\_\_\_ Caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos. Determinación de las propiedades de tensión. Bogotá, 2006 (NTC 444).

\_\_\_\_\_ Método estándar para determinar el deterioro del caucho vulcanizado en una cama de aire (Air Oven) Bogotá, 2005 (NTC 447)

\_\_\_\_\_ Caucho vulcanizado. Determinación de densidad: ICONTEC. Bogotá, 2004 (NTC 456)

\_\_\_\_\_ Caucho vulcanizado. Resistencia a la abrasión: ICONTEC, Bogotá. 2003 (NTC 502).

\_\_\_\_\_ Caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros. Bogotá, 2000 (NTC 4811)

\_\_\_\_\_ Método de ensayo para medir el deterioro del caucho. Crecimiento del corte por medio del equipo de flexión Ross. NTC 632 .Bogotá, 1996.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE LA PRODUCCIÓN. Nuestros ensayos: Resistencia a la flexión. [En línea] 04/12/2018 .Disponible en internet: <http://www.citeccal.com.pe/wp-content/uploads/2016/03/aficheinformativo-de-ensayos.pdf>

JOVANIC, S. Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black. Composities 98, Pág. 126-133.

JUAREZ, .David. BALART, Rafael. FERRANDIZ, Santiago Estudio y análisis de los polímeros derivados del estireno-butadieno. Revista de investigación: ciencias.30 de octubre 2010. Pág 4 Bogotá, 2012.

LEYENSETTER, A. Tecnología de los oficios metalúrgicos. Industria del caucho. Edición 38. Barcelona- Bogotá- Buenos Aires- Caracas. Editorial Reverte S.A. Abril de 2006. Pág. 125-126

MANDELBAUM, José. Envejecimiento de artículos de caucho. Envejecimiento por acción del oxígeno [En línea] 2019. [Revisado: 02 de abril del 2019]. Disponible en internet: <http://www.jorgemandelbaum.com/envejecimiento-de-articulos-de-caucho/>.

MARTINEZ, Ciro. Control de calidad en la industria del caucho. II parte. Informador técnico 72. Antioquia. Universidad de Antioquia, Facultad de Antioquia, departamento de ingeniería de materiales. 2008. Pág. 32- 38

MORENO, Juan. Estudio y medición de la reología tangencial sobre los polímeros poliestireno y polipropileno. Ingeniería industrial, Cartagena, 2012 Pág. 3

MORRELL. Paul. SKINNER. Anthony. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. Science Direct. 6 Septiembre 2003. Vol. 22. N°6. Pág. 651-656. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294180200171X#!>

PENAGOS, Diego. Propuestas de mejora para el proceso de fabricación de empaques de caucho natural en industria jolferb. Ingeniería Química. Bogotá. Fundación Universidad de América, Facultad de ingeniería. 2017. Pág. 28

REINOSA Orlando, CORDERO Ana, MACHADO Rafael, FIALLO Dayamí. Envejecimiento térmico de gomas especialmente elaboradas, sin protección antioxidante. CENIC Ciencias químicas. 28 de diciembre 2018. Vol. 38. N°1 Pág. 228

RIBA ROMEVA. Carles. Selección de materiales en diseño de máquinas. Elastómeros termoplásticos, Edición: 1, Barcelona. Universidad Politécnica de Catalunya. S. L. Ene 2008. Pág 218

ROYO, Joaquin. Manual de tecnología del caucho. Caucho natural y poliisopreno sintético. Edición 2. Barcelona. Consolidación nacional de industriales del caucho. 1984. Pág. 1

SÁNCHEZ, Miguel y GUZMAN, Marta. Análisis de la eficiencia medioambiental del recauchutado de neumáticos. Análisis de la estructura y composición de los neumáticos. Editorial, Universidad Miguel Hernández. [En línea] [https://books.google.com.co/books?id=mGA9HtW42UkC&pg=PT18&dq=acelerantes+de+vulcanizacion&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiUysWxxP\\_eAhXljFkKH9JAhQQ6AEILjAB#v=onepage&q=acelerantes%20de%20vulcanizacion&f=true](https://books.google.com.co/books?id=mGA9HtW42UkC&pg=PT18&dq=acelerantes+de+vulcanizacion&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiUysWxxP_eAhXljFkKH9JAhQQ6AEILjAB#v=onepage&q=acelerantes%20de%20vulcanizacion&f=true)

TORRES, Alberto. Vulcanización de elastómeros con peróxidos orgánicos. Ciencias. Madrid. Instituto de ciencia de tecnología de elastómeros. Departamento de química y tecnología de elastómeros. 2009. pág 29

URAN, Edwin. GIRALDO, Diego. CASTAÑO, Nelson. Efectos del envejecimiento térmico y del contenido de negro de humo en la resistencia al desgaste abrasivo en seco del caucho natural. En hombre y la máquina. 30 de Mayo 2011. N°36. Pág 115-121

URIBE. Miguel, MEHREBERGER. Pierre. Los polímeros. Síntesis, caracterización, degradación y reología. México D.F. Instituto Politécnico Nacional, 2010. Pág. 278

URREGO, William. Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades fisicoquímicas de un caucho natural colombiano. Grupo de investigación en materiales de ingeniería, Ingeniería de diseño de producto, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia .Pág 35

URREGO, Yepes. VELASQUEZ, Sandra; GIRALDO, Diego. POSADA, Juan Efecto del sistema de vulcanización en la red entrecruzada y en la reacción química de vulcanización del caucho natural. Revista EIA. Vol. 14. Núm. 18. Pág. 105

VELÁSQUEZ, Sandra. GIRALDO, Diego. ZAPATA, Natalia. Propiedades mecánicas bajo compresión y resistencia al desgaste abrasivo de piezas gruesas de caucho acrilonitrilo. Dialnet. 29 mayo 2015. Vol 24 N° 40. Pág. 69-82.

VELÁSQUEZ. Camilo, TRUJILLO. Laura. Propuesta de un sistema de enfriamiento con agua para la cinta de caucho extruido de la referencia del zapato Discovery en la compañía Croydon Colombia S.A. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Bogotá- Colombia. Fundación Universidad de América. Facultad de Ingenierías. 2019. Pág 19

## **ANEXOS**

## ANEXO A. EQUIPOS

### 1. Durómetro



### 2. Densidad



### 3. Dinamómetro



#### 4. Flexómetro de capellada



#### 5. Abrasímetro de Zwick



6. Horno de aire circundante



## 7. Reómetro



## 8. Flexómetro de Ross



9. Prensa hidráulica.



10. Molino de rodillos.



ANEXO B.  
FICHAS TÉCNICAS DE LOS CONSERVANTES

1. Retardante ideal

Ficha técnica de  
seguridad

**VULKALENT® G**



Productos químicos especializados y estándar

|                |
|----------------|
| <b>FUNCION</b> |
|----------------|

Vulkalent ®G es el retardador altamente efectivo, Es más potente que el Vulkalent ® E/C, especialmente en los casos en que se utilizan aceleradores de sulfenamida. Vulkalent® G es también un agente de rejuvenecimiento.

|                                 |
|---------------------------------|
| <b>DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO</b> |
|---------------------------------|

Composición: N-cyclohexylthiophthalimide (CTP)  
Apariencia: Polvo beige cristalino  
Densidad: Aproximadamente 1.35 g/cm<sup>3</sup>

| PROPIEDADES                | VALORES NOMINALES | UNIDADES | MÉTODOS             |
|----------------------------|-------------------|----------|---------------------|
| Punto de fusión            | ≥89.0             | °C       | ASTM D 1519 A       |
| Ensayos                    | ≥95.0             | %        | RUC 331             |
| Materia volátil            | ≥0.5              | %        | ASTM D 4571 (15-23) |
| Contenido de cenizas       | ≤0.2              | %        | ASTM D 4574         |
| Insoluble en tolueno       | ≤2.0              | %        | ASTM D 4934         |
| Residuo de tamiz (0.85 mm) | ≤3.0              | %        | ASTM D 5461         |
| Residuo de tamiz (2 mm)    | ≤0.05             | %        | ASTM D 5431         |

|             |
|-------------|
| <b>USOS</b> |
|-------------|

Modo de acción: Vulkalent® G amplía enormemente el tiempo de abrasión y, por lo tanto, el tiempo de flujo del compuesto antes del inicio de la vulcanización. El efecto retardador es proporcional a la cantidad utilizada siempre que Vulkalent® G se use en los niveles recomendados. Vulkalent® G no afecta la curva de vulcanización. Así, por ejemplo, no influye en la inclinación de las curvas de vulcanización obtenidas con aceleradores de sulfenamida. A diferencia de los ácidos orgánicos, Vulkalent® G no prolonga el tiempo de vulcanización

Si se toma la extensión del tiempo de quemado (por ejemplo, el tiempo de quemado de Mooney) como medida de la efectividad de un retardador, Vulkalent® G es más efectivo cuando se usa junto

con aceleradores de sulfenamida (Vulkacit® CZ, Vulkacit® NZ, Vulkacit® DZ). Aquí, Vulkalent® G es varias veces más efectivo que Vulkalent® E / C y es considerablemente más efectivo que los ácidos orgánicos. Por ejemplo, en compuestos que se basan en NR o SBR, contienen N 330 negro y una cantidad normal de azufre, y son

Vulkalent® G es acelerado con Vulkacit® CZ o Vulkacit® NZ, es 2.5 - 3 veces más efectivo que Vulkalent® E / C.

Sin embargo, el efecto de Vulkalent® G no está determinado completamente por el sistema de acelerador / azufre. Su acción retardadora también depende del polímero (siendo muy potente a potente en NR, NBR y SBR, pero menos potente en EPDM e IIR) y en los rellenos (Vulkalent® G tiene un efecto poderoso en compuestos que contienen refuerzo de carbono negro). El nivel de azufre es otro factor importante. Vulkalent® G ofrece los mejores resultados cuando se usa azufre a un nivel normal de 1.5 a 3.0 phr, basado en caucho de 100 phr.

En curas de tiuram (con poco o nada de azufre), Vulkalent® G es ineficaz o tiene muy poco efecto. No se recomienda el uso de Vulkalent® G junto con la reticulación. Sistemas basados en peróxidos, resinas u óxidos metálicos.

#### **PROCEDIMIENTO**

Vulkalent® G es fácil de incorporar y se dispersa completamente satisfactoriamente. Prácticamente no tiene influencia sobre la viscosidad del compuesto.

#### **PROPIEDADES DEL VULCANIZADO**

La experiencia adquirida hasta ahora indica que Vulkalent® G no tiene ningún efecto sobre el envejecimiento. Comportamiento de los vulcanizados. En el nivel normal de 0.1 - 0.4 phr, basado en caucho de 100 phr, Vulkalent® G no tiene efecto sobre las propiedades mecánicas de los vulcanizados (módulo, conjunto permanente, resistencia de rebote, pérdida por abrasión). Si es necesario usar más de 0.4 phr de Vulkalent® G, puede haber una ligera Reducción en el módulo, aunque esto depende de la formulación. Esta reducción puede ser Se previene aumentando ligeramente los niveles de azufre o acelerador. No se sabe que Vulkalent® G cause tinción por contacto. Vulcanizados de color claro. Que contenga Vulkalent® G puede mostrar una ligera coloración beige con la exposición prolongada a la luz solar o a la radiación ultravioleta. Vulkalent® G puede causar la floración si se usa a niveles bastante altos (es decir, por encima de 0,5 phr). Por 100 phr de goma). La eflorescencia consiste en ftalimida, una descomposición. Producto de Vulkalent® G. La extensión de cualquier florecimiento y las posibilidades de que ocurra, varían de acuerdo con la composición del compuesto (polímero, relleno, acelerador, plastificante). La eflorescencia generalmente se puede eliminar lavando los productos

---

con agua

---

**DOSIFICACIÓN**

Los niveles típicos de adición basados en 100 partes en peso de elastómero son: Como retardador de 0.1 a 1.0 phr de Vulkalent® G, en la mayoría de los casos se usan 0.1 a 0.5 phr; como agente replasticizante 0.2 - 1.0 phr

---

**APLICACIONES**

Como retardador, Vulkalent® G es adecuado para compuestos basados en NR, IR, BR, SBR (incluyendo SBR extendido con aceite), NBR, IIR o EPDM, para los cuales se puede usar en junto con azufre (o donantes de azufre) y sulfenamida, mercapto, tiuram, Ditiocarbamato, o aceleradores básicos. Este retardador - especialmente si se usa en junto con los aceleradores de sulfenamida - permite la seguridad de procesamiento de los compuestos no vulcanizados deben variarse dentro de amplios límites con miras a aumentar productividad (permite altas temperaturas de mezcla y es adecuado para compuestos que son calandrado, moldeado por inyección o extruido).

Vulkalent® G es particularmente adecuado para mantener o mejorar la estabilidad de almacenamiento de

Compuestos finalizados. Vulkalent® G es adecuado para compuestos de neumáticos de todo tipo (para llantas de neumáticos, camelback, rellenos de talón, compuestos de unión directa del cordón de acero, paredes laterales) y para los compuestos utilizados en la producción de bienes técnicos de todo tipo (cintas transportadoras, mangueras, perfiles, chapas, hoja de suela de calzado, suelas moldeadas, guardabarros de muelle, etc.).

---

**SOLUBILIDAD**

Vulkalent® G es fácilmente soluble en acetona, acetato de etilo, cloruro de metileno; soluble en metanol; ligeramente soluble en n-heptano; insoluble en agua.

---

**EMBALAJE**

Bolsa de papel de 25 kg. Sobre una plataforma de 750 kg.

---

**ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO**

En recipientes originales cerrados, en condiciones de frío (aproximadamente 25 ° C) y secos 730 días a partir de la fecha de producción.

---

**MANEJO**

Para obtener información adicional sobre el manejo de Vulkalent® G, consulte la hoja de datos de seguridad actual.

---

---

Our technical advice - whether verbal, in writing or by way of trials - is given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. It does not release you from the obligation to test the products supplied by us as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of the products are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Should, in spite of this, liability be established for any damage, it will be limited to the value of the goods delivered by us and used by you. We will, of course, provide products of consistent quality within the scope of our General Conditions of Sale and Delivery.

---



**LANXESS Deutschland GmbH**  
**BU Rhein Chemie**  
Kennedyplatz 1  
50569 Cologne, Germany  
Phone: +49 (0)221 8885-0  
E-Mail: [rubber.additives@lanxess.com](mailto:rubber.additives@lanxess.com)  
<http://rch.lanxess.com>

## 2. Ácido Retardante

|                         |  |
|-------------------------|--|
| FICHA TÉCNICA           | Código: GT-F-40                                |
| Versión: 03             | Fecha: 06/08/2018                              |
|                         | Página: 1 de 1                                 |
| Número de revisión: 001 | Declaración de fecha de revisión<br>08/08/2018 |

### ÁCIDO ESTEÁRICO 2P

**Nombre químico:** Ácido esteárico

**Otros nombres:** Ácidos n- octadecanoico, Acido 1-heptadecacarboxílico.

**Formulación Química o Componentes:**  $C_{18}H_{36}O_2$

**CAS:** 57-11-4

**UN:** N.A.

**Calidad:** Técnica

**Descripción:** Sólido blanco, sin olor y ceroso; Olor y sabor ligero, que recuerdan al del sebo.

**Vencimiento:** 2 Años

### 1. MANEJO Y APLICACIÓN

Lubricantes, productos químicos, revestimientos, envases para alimentos, aditivos para alimentos, formulación de caucho, productos farmacéuticos y cosméticos, estearatos y secantes de estearatos, jabones, betunes para el calzado, pulimentos para metales.

### 2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Sustancias incompatibles: Bases fuertes, agentes oxidantes fuertes

| Parámetro                | Unidad   | Especificación |
|--------------------------|----------|----------------|
| Índice de acidez         | Mg KOH/g | 209,0 – 214,0  |
| Índice de saponificación | Mg KOH/g | 210,0 – 215,0  |
| Índice de yodo           | g / 100g | 4,00 Max       |
| Materia Saponificable    | %        | 0,40 Max       |
| Ácido mirística          | %        | 3,50 Max       |
| Ácido pentadecanoico     | %        | 1,50 Max       |
| Acido palmítico          | %        | 25,00 - 40,00  |
| Ácido margárico          | %        | 4,50 Max       |
| Acido Esteárico          | %        | 50,00 – 68,00  |
| Ácido Oleico             | %        | 1,00 Max       |
| Ácido nonadecanoico      | %        | 0,90 Max       |
| Ácido raquítrico         | %        | 1,20 Max       |

### 3. PRECAUCIONES

**Condiciones de almacenamiento:** Almacene en un lugar fresco, seco y bien ventilado. Lejos de fuentes de calor, ignición y de la acción directa de los rayos solares, Separar de materiales incompatibles tales como agentes

---

oxidantes, reductores y bases fuertes.

**Precauciones:** Puede causar irritación al contacto directo con la piel, ojos o cualquier otra vía de exposición.

Nota: El uso final del producto es responsabilidad directa del cliente, la información consignada en este documento es solo de carácter ilustrativo y fue tomada de distintas fuentes bibliográficas por nuestro departamento técnico. Estos datos no representan responsabilidad legal alguna y eximen al comprador de hacer sus propios análisis e investigación

---

ANEXO C.  
DESARROLLO DE ANOVA

**FLEXION DE ROSS:** Para resolver el diseño experimental factorial, se plantean las hipótesis denominadas  $H_0$  (nula) y  $H_1$  (alterna), para los respectivos niveles (0, 24, 48 horas). Se empleó un análisis de varianza (ANOVA) mediante la herramienta estadística de EXCEL como se describe a continuación:

Se procede a ordenar los datos e implementar el proceso descrito en la sección anterior, iniciando con la selección del factor A y B.

Tabla. Datos para la propiedad de flexión.

| A                              | B   |     |     |     |     |     |      |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                                | 0   | 5   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50   |
| 0                              | 130 | 135 | 140 | 140 | 150 | 150 | 150  |
|                                | 132 | 138 | 145 | 145 | 150 | 150 | 150  |
|                                | 135 | 140 | 147 | 147 | 147 | 150 | 150  |
| 24                             | 120 | 130 | 138 | 138 | 146 | 150 | 150  |
|                                | 121 | 133 | 139 | 139 | 147 | 150 | 150  |
|                                | 125 | 136 | 139 | 140 | 146 | 150 | 150  |
| 48                             | 118 | 129 | 140 | 135 | 146 | 150 | 150  |
|                                | 119 | 128 | 128 | 136 | 146 | 150 | 150  |
|                                | 120 | 127 | 127 | 139 | 147 | 150 | 150  |
| $\Sigma$ Datos = $Y_{\dots}$ = |     |     |     |     |     |     | 8945 |

Fuente: elaboración propia.

Tabla. Suma de cada una de las réplicas.

| A        | B     |       |        |        |        |       |        | $\Sigma$ |
|----------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|----------|
|          | 0     | 5     | 10     | 20     | 30     | 40    | 50     |          |
| 0        | 397,0 | 423,0 | 432,0  | 450,0  | 450,0  | 450,0 | 450,0  | 3042,0   |
| 24       | 366,0 | 399,0 | 417,0  | 440,0  | 447,0  | 450,0 | 450,0  | 2969,0   |
| 48       | 357,0 | 384,0 | 410,0  | 439,0  | 444,0  | 450,0 | 450,0  | 2934,0   |
| $\Sigma$ | 1120  | 1196  | 1259,0 | 1329,0 | 1341,0 | 1350  | 1350,0 |          |

Fuente: elaboración propia.

Posteriormente se calculan a suma de cuadrados haciendo uso de la ecuación 10

$$SCE_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a Y_{i..}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{N}$$

$$SCE_A = \frac{1}{7 * 3} \sum (3042,0^2 + 2969,0^2 + 2934,0^2) - \frac{8945^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_A = 289,1746032$$

$$SCE_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b Y_{.j}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_B = \frac{1}{7 * 3} \sum (1120,0^2 + 1196,0^2 + 1259,0^2 + 1329,0^2 + 1341,0^2 + 1350,0^2 + 1350,0^2) - \frac{8945^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_B = 5442,984127$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b Y_{ij}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N} - SCE_A - SCE_B$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{3} \sum (397,0^2 + 366,0^2 + 357,0^2 + 413,0^2 + 399,0^2 + 384,0^2 + 432,0^2 + 417,0^2 + 410,0^2 + \dots + 450^2 + 450^2 + 450,0^2 + 450,0^2) - \frac{8945^2}{3 * 7 * 3} - 289,1746032 - 5442,984127$$

$$SCE_{AB} = 259,4920635$$

$$SCE_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_T = \sum (130,0^2 + 132,0^2 + 135,0^2 + 120,0^2 + 121,0^2 + 125,0^2 + 118,05^2 + 119,0^2 + 120,0^2 + 135,0^2 + 135,0^2 + 138,0^2 + \dots + 150,0^2 + 150,0^2 + 150,0^2) - \frac{8945^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_T = 6094,984$$

$$SCE_E = SCT - SCE_A - SCE_B - SCE_{AB}$$

$$SCE_E = 6094,984127 - 289,1746032 - 5442,984127 - 259,4920635$$

$$SCE_E = 103,3333333$$

Luego, se estiman lo grados de libertad de para el factor A, el B junto con su

interacción, adicionalmente el error.

$$\begin{array}{lll}
 Gl_A = a - 1 & Gl_A = 3 - 1 & Gl_A = 2 \\
 Gl_B = b - 1 & Gl_B = 7 - 1 & Gl_B = 6 \\
 Gl_{AB} = (a - 1)(b - 1) & Gl_{AB} = (3 - 1)(7 - 1) & Gl_{AB} = 12 \\
 Gl_E = ab(n - 1) & Gl_E = 21(3 - 1) & Gl_E = 42 \\
 Gl_T = (abn - 1) & Gl_T = (abn - 1) & Gl_T = 62
 \end{array}$$

Posteriormente, se procede a estimar el valor correspondiente cuadrados medios como se observa continuación.

$$\begin{aligned}
 CM_A &= \frac{SCE_A}{a - 1} = \frac{289,1746032}{3 - 1} = 144,5873016 \\
 CM_B &= \frac{SCE_B}{b - 1} = \frac{5442,984127}{7 - 1} = 907,1640212 \\
 CM_{AB} &= \frac{SCE_{AB}}{(a - 1)(b - 1)} = \frac{259,4920635}{(3 - 1)(7 - 1)} = 21,62433862 \\
 CM_R &= \frac{SCE_R}{a * b(n - 1)} = \frac{103,3333333}{3 * 7(3 - 1)} = 2,46031746
 \end{aligned}$$

Para finalizar se identifican los valores de la variable  $F_{Máxc}$  y  $F_{Tablas}$ , este valor nos permite tomar una decisión acertada frente a la aceptación o rechazo de la hipótesis planteada con el criterio de  $F_{Máxc} > F_{Tablas}$ , en caso de cumplirse se rechaza la hipótesis nula, por ende se acepta la alterna.

$$F_1 = \frac{CM_A}{CM_R} = \frac{144,5873016}{2,46031746} = 58,76774194$$

$$F_2 = \frac{907,1640212}{2,46031746} = 368,7182796$$

$$F_3 = \frac{CM_{AB}}{CM_R} = \frac{21,62433862}{2,46031746} = 8,789247312$$

Con una confiabilidad del 95% en la prueba F se obtiene:

$$\begin{array}{ll}
 F_{0.05,2-62} = 3,219 & 58,7677 > 3,219 \text{ Se Rechaza la Hipótesis nula} \\
 F_{0.05,6-62} = 2,323 & 368,7182 > 2,323 \text{ Se Rechaza la Hipótesis nula} \\
 F_{0.05,12-62} = 1,99 & 8,78924 > 1,991 \text{ Se Rechaza la Hipótesis nula}
 \end{array}$$

Tabla. Tabla ANOVA para el diseño completamente aleatorizado para la prueba de flexión de Ross.

| Fuente de varianza | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F      | Probabilidad          | Valor critico de F |
|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|-----------------------|--------------------|
| Muestra            | 289,1746          | 2                  | 144,587                   | 58,767 | 6,733E <sup>-13</sup> | 3,219              |
| Columnas           | 5442,984          | 6                  | 907,164                   | 368,77 | 1,154E <sup>-34</sup> | 2,323              |
| Interacción        | 259,4920          | 12                 | 21,6243                   | 8,789  | 4,740E <sup>-08</sup> | 1,991              |
| Dentro del grupo   | 103,3333          | 42                 | 2,46031                   |        |                       |                    |
| Total              | 6094,984          | 62                 |                           |        |                       |                    |

Fuente: elaboración propia.

La conclusión del diseño factorial de dos factores, se encierra en que hay efecto del porcentaje de incorporación del filler, tiempo de envejecimiento y su interacción en las propiedades mecánicas de la bota de caucho para las mezclas realizadas. Suponiendo un comportamiento lineal se obtiene el siguiente comportamiento.

Ecuación. Diseño factorial aplicado al ensayo mecánico [Flexión de Ross]

$$Y_{ijk} = \alpha A + \beta B + \alpha\beta AB + E$$

Fuente: elaboración propia.

| FLEXION DE ROSS  |                   |                    |                           |         |              |                      |        |        |
|--|-------------------|--------------------|---------------------------|---------|--------------|----------------------|--------|--------|
| Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo |                   |                    |                           |         |              |                      |        |        |
| RESUMEN  | 0%                | 5%                 | 10%                       | 20%     | 30%          | 40%                  | 50%    | Total  |
| 0  |                   |                    |                           |         |              |                      |        |        |
| Cuenta   | 3                 | 3                  | 3                         | 3       | 3            | 3                    | 3      | 21     |
| Suma   | 397,0             | 413,0              | 432,0                     | 450,0   | 450,0        | 450,0                | 450,0  | 3042,0 |
| Promedio   | 132,3             | 137,7              | 144,0                     | 150,0   | 150,0        | 150,0                | 150,0  | 144,9  |
| Varianza   | 6,3               | 6,3                | 13,0                      | 0,0     | 0,0          | 0,0                  | 0,0    | 49,8   |
| 24   |                   |                    |                           |         |              |                      |        |        |
| Cuenta   | 3,0               | 3,0                | 3,0                       | 3,0     | 3,0          | 3,0                  | 3,0    | 21,0   |
| Suma   | 366,0             | 399,0              | 417,0                     | 440,0   | 447,0        | 450,0                | 450,0  | 2969,0 |
| Promedio   | 122,0             | 133,0              | 139,0                     | 146,7   | 149,0        | 150,0                | 150,0  | 141,4  |
| Varianza   | 7,0               | 9,0                | 1,0                       | 0,3     | 1,0          | 0,0                  | 0,0    | 104,7  |
| 48   |                   |                    |                           |         |              |                      |        |        |
| Cuenta   | 3,0               | 3,0                | 3,0                       | 3,0     | 3,0          | 3,0                  | 3,0    | 21,0   |
| Suma   | 357,0             | 384,0              | 410,0                     | 439,0   | 444,0        | 450,0                | 450,0  | 2934,0 |
| Promedio   | 119,0             | 128,0              | 136,7                     | 146,3   | 148,0        | 150,0                | 150,0  | 139,7  |
| Varianza   | 1,0               | 1,0                | 4,3                       | 0,3     | 1,0          | 0,0                  | 0,0    | 135,7  |
| Total  |                   |                    |                           |         |              |                      |        |        |
| Cuenta   | 9,0               | 9,0                | 9,0                       | 9,0     | 9,0          | 9,0                  | 9,0    |        |
| Suma   | 1120,0            | 1196,0             | 1259,0                    | 1329,0  | 1341,0       | 1350,0               | 1350,0 |        |
| Promedio   | 124,4             | 132,9              | 139,9                     | 147,7   | 149,0        | 150,0                | 150,0  |        |
| Varianza   | 40,3              | 21,6               | 15,1                      | 3,3     | 1,3          | 0,0                  | 0,0    |        |
| ANÁLISIS DE VARIANZA   |                   |                    |                           |         |              |                      |        |        |
| Origen de las variaciones  | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F       | Probabilidad | Valor crítico para F |        |        |
| Muestra  | 289,175           | 2                  | 144,587                   | 58,768  | 6,73E-13     | 3,220                |        |        |
| Columnas   | 5442,984          | 6                  | 907,164                   | 368,718 | 1,15E-34     | 2,324                |        |        |
| Interacción Dentro del grupo                                       | 259,492           | 12                 | 21,624                    | 8,789   | 4,74E-08     | 1,991                |        |        |
| grupo  | 103,333           | 42                 | 2,460                     |         |              |                      |        |        |
| Total  | 6094,984          | 62                 |                           |         |              |                      |        |        |

**DUREZA:** Para resolver el diseño experimental factorial, se plantean las hipótesis denominadas  $H_0$  (nula) y  $H_1$  (alterna), para los respectivos niveles (0, 24, 48 horas). Se empleó un análisis de varianza (ANOVA) mediante la herramienta estadística de EXCEL como se describe a continuación:

Se procede a ordenar los datos e implementar el proceso descrito en la sección anterior, iniciando con la selección del factor A y B.

Tabla. Datos para la propiedad de flexión.

| A                                    | B    |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                      | 0    | 5    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
| 0                                    | 58,4 | 57,8 | 61,3 | 60,7 | 59,9 | 61,5 | 61,9 |
|                                      | 59,6 | 58,3 | 60,5 | 60,9 | 58,6 | 61,3 | 62,2 |
|                                      | 57,5 | 59,6 | 60,1 | 61,5 | 58,3 | 60,0 | 62,0 |
| 24                                   | 61,7 | 62,2 | 62,0 | 65,1 | 63,7 | 65,7 | 65,5 |
|                                      | 63,8 | 63,2 | 62,6 | 64,4 | 63,3 | 65,1 | 65,3 |
|                                      | 63,6 | 63,6 | 63,8 | 65,1 | 64,3 | 66,7 | 65,1 |
| 48                                   | 64,0 | 62,4 | 63,6 | 65,1 | 65,3 | 66,9 | 66,9 |
|                                      | 63,8 | 63,6 | 63,8 | 64,7 | 64,1 | 65,3 | 65,7 |
|                                      | 62,0 | 62,8 | 64,9 | 65,3 | 65,7 | 65,9 | 65,9 |
| $\Sigma \text{ Datos} = Y_{\dots} =$ |      |      |      |      |      |      | 3965 |

Fuente: elaboración propia.

Tabla. Suma de cada una de las réplicas.

| A        | B     |       |       |       |       |       |       | $\Sigma$ |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
|          | 0     | 5     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |          |
| 0        | 175,5 | 175,7 | 181,9 | 183,1 | 176,8 | 182,8 | 186,1 | 1261,9   |
| 24       | 189,1 | 189,0 | 188,4 | 194,6 | 191,3 | 197,5 | 195,9 | 1345,8   |
| 48       | 189,8 | 188,8 | 192,3 | 195,1 | 195,1 | 198,1 | 198,5 | 1357,7   |
| $\Sigma$ | 554,4 | 553,5 | 562,6 | 572,8 | 563,2 | 578,4 | 580,5 |          |

Fuente: elaboración propia.

Posteriormente se calculan a suma de cuadrados haciendo uso de la ecuación 10

$$SCE_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a Y_{i..}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{N}$$

$$SCE_A = \frac{1}{7 * 3} \sum (1261,9^2 + 1345,8^2 + 1357,7^2) - \frac{3965^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_A = 259,6580952$$

$$SCE_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b Y_{.j.}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{N}$$

$$SCE_B = \frac{1}{7 * 3} \sum \frac{(554,4^2 + 553,5^2 + 562,6^2 + 572,8^2 + 563,2^2 + 578,4^2 + 580,5^2)}{3965^2} - \frac{1}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_B = 79,86761905$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b Y_{ij}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N} - SCE_A - SCE_B$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{3} \sum (175,5^2 + 189,1^2 + 189,8^2 + 175,7^2 + 189,0^2 + 188,8^2 + 181,9^2 + 188,4^2 + 192,3^2 + \dots + 198,1^2 + 198,1^2 + 195,9^2 + 198,5^2) - \frac{3965^2}{3 * 7 * 3} - 259,6580952 - 79,86761905$$

$$SCE_{AB} = 12,26190476$$

$$SCE_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_T = \sum (58,4^2 + 59,6^2 + 57,5^2 + 61,7^2 + 63,8^2 + 63,6 + 64,0^2 + 63,8^2 + 62,0^2 + 57,8^2 \dots + 65,1^2 + 66,9^2 + 65,7^2 + 65,9^2) - \frac{3965^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_T = 375,1342857$$

$$SCE_E = SCT - SCE_A - SCE_B - SCE_{AB}$$

$$SCE_E = 375,1342857 - 259,6580952 - 79,86761905 - 12,26190476$$

$$SCE_E = 103,3333333$$

Luego, se estiman lo grados de libertad de para el factor A, el B junto con su interacción, adicionalmente el error.

$$Gl_A = a - 1$$

$$Gl_A = 3 - 1$$

$$Gl_A = 2$$

$$Gl_B = b - 1$$

$$Gl_B = 7 - 1$$

$$Gl_B = 6$$

$$Gl_{AB} = (a - 1)(b - 1)$$

$$Gl_{AB} = (3 - 1)(7 - 1)$$

$$Gl_{AB} = 12$$

$$Gl_E = ab(n - 1)$$

$$Gl_E = 21(3 - 1)$$

$$Gl_E = 42$$

$$Gl_T = (abn - 1)$$

$$Gl_T = (abn - 1)$$

$$Gl_T = 62$$

Posteriormente, se procede a estimar el valor correspondiente cuadrados medios como se observa continuación.

$$CM_A = \frac{SCE_A}{a-1} = \frac{259,6580952}{3-1} = 129,8290476$$

$$CM_B = \frac{SCE_B}{b-1} = \frac{79,86761905}{7-1} = 13,31126984$$

$$CM_{AB} = \frac{SCE_{AB}}{(a-1)(b-1)} = \frac{12,26190476}{(3-1)(7-1)} = 1,021825397$$

$$CM_R = \frac{SCE_R}{a * b(n-1)} = \frac{23,34666667}{3 * 7(3-1)} = 0,555873016$$

Para finalizar se identifican los valores de la variable  $F_{Máx c}$  y  $F_{Tablas}$ , este valor nos permite tomar una decisión acertada frente a la aceptación o rechazo de la hipótesis planteada con el criterio de  $F_{Máx c} > F_{Tablas}$ , en caso de cumplirse se rechaza la hipótesis nula, por ende se acepta la alterna.

$$F_1 = \frac{CM_A}{CM_R} = \frac{129,8290476}{0,555873016} = 233,5588235$$

$$F_2 = \frac{13,31126984}{0,555873016} = 23,94660194$$

$$F_3 = \frac{CM_{AB}}{CM_R} = \frac{1,021825397}{0,555873016} = 1,838235294$$

Con una confiabilidad del 95% en la prueba F se obtiene:

|                         |  |
|-------------------------|--|
| $F_{0,05,2-62} = 3,219$ | $233,558 > 3,219$ Se Rechaza la Hipótesis nula |
| $F_{0,05,6-62} = 2,323$ | $23,9466 > 2,323$ Se Rechaza la Hipótesis nula |
| $F_{0,05,12-62} = 1,99$ | $1,83823 < 1,991$ Se Acepta la Hipótesis nula  |

Tabla ANOVA para el diseño completamente aleatorizado para la prueba de flexión de Ross.

| Fuente de varianza | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F      | Probabilidad    | Valor crítico de F |
|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|-----------------|--------------------|
| Muestra            | 259,658           | 2                  | 129,8290                  | 233,55 | $1,7581E^{-23}$ | 3,219              |
| Columnas           | 79,8676           | 6                  | 13,31126                  | 23,946 | $4,3261E^{-12}$ | 2,323              |
| Interacción        | 12,2619           | 12                 | 1,021825                  | 1,8999 | 0,0727020       | 1,991              |
| Dentro del grupo   | 23,3466           | 42                 | 0,555873                  |        |                 |                    |
| Total              |                   | 62                 |                           |        |                 |                    |

Fuente: elaboración propia.

La conclusión del diseño factorial de dos factores, se encierra en que hay efecto del porcentaje de incorporación del filler, tiempo de envejecimiento, pero no hay efecto de la interacción en las propiedades mecánicas de la bota de caucho para las mezclas realizadas. Suponiendo un comportamiento lineal se obtiene el siguiente comportamiento.

Ecuación. Diseño factorial aplicado al ensayo mecánico [Flexión de Ross]

$$Y_{ijk} = \alpha A + \beta B + \cancel{\alpha\beta} AB + E$$

$$Y_{ijk} = \alpha A + \beta B + E$$

Fuente: elaboración propia.

| DUREZA  |                   |                    |                           |        |              |                      |        |         |
|---|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|--------|---------|
| Análisis de varianzas de dos factores con varias muestras por grupo |                   |                    |                           |        |              |                      |        |         |
| RESUMEN   | 0%                | 5%                 | 10%                       | 20%    | 30%          | 40%                  | 50%    | Total   |
| <b>0</b>  |                   |                    |                           |        |              |                      |        |         |
| Cuenta  | 3,00              | 3,00               | 3,00                      | 3,00   | 3,00         | 3,00                 | 3,00   | 21,00   |
| Suma  | 175,50            | 175,70             | 181,90                    | 183,10 | 176,80       | 182,80               | 186,10 | 1261,90 |
| Promedio  | 58,50             | 58,57              | 60,63                     | 61,03  | 58,93        | 60,93                | 62,03  | 60,09   |
| Varianza  | 1,11              | 0,86               | 0,37                      | 0,17   | 0,72         | 0,66                 | 0,02   | 2,17    |
| <b>24</b>   |                   |                    |                           |        |              |                      |        |         |
| Cuenta  | 3,00              | 3,00               | 3,00                      | 3,00   | 3,00         | 3,00                 | 3,00   | 21,00   |
| Suma  | 189,10            | 189,00             | 188,40                    | 194,60 | 191,30       | 197,50               | 195,90 | 1345,80 |
| Promedio  | 63,03             | 63,00              | 62,80                     | 64,87  | 63,77        | 65,83                | 65,30  | 64,09   |
| Varianza  | 1,34              | 0,52               | 0,84                      | 0,16   | 0,25         | 0,65                 | 0,04   | 1,76    |
| <b>48</b>   |                   |                    |                           |        |              |                      |        |         |
| Cuenta  | 3,00              | 3,00               | 3,00                      | 3,00   | 3,00         | 3,00                 | 3,00   | 21,00   |
| Suma  | 189,80            | 188,80             | 192,30                    | 195,10 | 195,10       | 198,10               | 198,50 | 1357,70 |
| Promedio  | 63,27             | 62,93              | 64,10                     | 65,03  | 65,03        | 66,03                | 66,17  | 64,65   |
| Varianza  | 1,21              | 0,37               | 0,49                      | 0,09   | 0,69         | 0,65                 | 0,41   | 1,84    |
| <b>Total</b>  |                   |                    |                           |        |              |                      |        |         |
| Cuenta  | 9,00              | 9,00               | 9,00                      | 9,00   | 9,00         | 9,00                 | 9,00   |         |
| Suma  | 554,40            | 553,50             | 562,60                    | 572,80 | 563,20       | 578,40               | 580,50 |         |
| Promedio  | 61,60             | 61,50              | 62,51                     | 63,64  | 62,58        | 64,27                | 64,50  |         |
| Varianza  | 6,33              | 5,28               | 2,73                      | 3,95   | 8,19         | 6,75                 | 3,68   |         |
| <b>ANÁLISIS DE VARIANZA</b>   |                   |                    |                           |        |              |                      |        |         |
| Fuente de variación   | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F      | Probabilidad | Valor crítico para F |        |         |
| Muestra   | 259,66            | 2,00               | 129,83                    | 233,56 | 0,00         | 3,22                 |        |         |
| Columnas  | 79,87             | 6,00               | 13,31                     | 23,95  | 0,00         | 2,32                 |        |         |
| Interacción   | 12,26             | 12,00              | 1,02                      | 1,84   | 0,07         | 1,39                 |        |         |
| Dentro del grupo  | 23,35             | 42,00              | 0,56                      |        |              |                      |        |         |
| Total   | 375,13            | 62,00              |                           |        |              |                      |        |         |

**DENSIDAD:** Para resolver el diseño experimental factorial, se plantean las hipótesis denominadas  $H_0$  (nula) y  $H_1$  (alterna), para los respectivos niveles (0, 24, 48 horas). Se empleó un análisis de varianzas (ANOVA) mediante la herramienta estadística de EXCEL como se describe a continuación:

Se procede a ordenar los datos e implementar el proceso descrito en la sección anterior, iniciando con la selección del factor A y B.

Tabla. Datos para la propiedad de flexión.

| A  | B                                    |      |      |      |      |      |      |
|----|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|    | 0                                    | 5    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
| 0  | 1,08                                 | 1,08 | 1,10 | 1,16 | 1,14 | 1,20 | 1,22 |
|    | 1,08                                 | 1,09 | 1,1  | 1,14 | 1,16 | 1,2  | 1,2  |
|    | 1,08                                 | 1,09 | 1,11 | 1,16 | 1,14 | 1,22 | 1,20 |
|    | 1,08                                 | 1,08 | 1,08 | 1,14 | 1,14 | 1,20 | 1,22 |
| 24 | 1,08                                 | 1,08 | 1,08 | 1,14 | 1,14 | 1,20 | 1,22 |
|    | 1,08                                 | 1,08 | 1,08 | 1,14 | 1,14 | 1,20 | 1,22 |
|    | 1,08                                 | 1,09 | 1,09 | 1,12 | 1,14 | 1,16 | 1,20 |
| 48 | 1,09                                 | 1,09 | 1,08 | 1,14 | 1,14 | 1,2  | 1,22 |
|    | 1,08                                 | 1,09 | 1,10 | 1,14 | 1,15 | 1,20 | 1,22 |
|    | $\Sigma \text{ Datos} = Y_{\dots} =$ |      |      |      |      |      |      |

Fuente: elaboración propia.

Tabla. Suma de cada una de las réplicas

| A        | B   |     |     |      |      |      |      | $\Sigma$ |
|----------|-----|-----|-----|------|------|------|------|----------|
|          | 0   | 5   | 10  | 20   | 30   | 40   | 50   |          |
| 0        | 3,2 | 3,3 | 3,3 | 3,5  | 3,4  | 3,6  | 3,6  | 24,0     |
| 24       | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,4  | 3,4  | 3,6  | 3,7  | 23,8     |
| 48       | 3,3 | 3,3 | 3,3 | 3,4  | 3,4  | 3,5  | 3,6  | 23,8     |
| $\Sigma$ | 9,7 | 9,8 | 9,8 | 10,3 | 10,3 | 10,8 | 10,9 |          |

Fuente: elaboración propia.

Posteriormente se calculan a suma de cuadrados haciendo uso de la ecuación 10.

$$SCE_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a Y_{i..}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{N}$$

$$SCE_A = \frac{1}{7 * 3} \sum (24,0^2 + 23,8^2 + 23,8^2) - \frac{72^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_A = 0,000631746$$

$$SCE_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b Y_{.j.}^2 - \frac{Y_{\dots}^2}{N}$$

$$SCE_B = \frac{1}{7 * 3} \sum (9,7^2 + 9,8^2 + 9,8^2 + 10,3^2 + 10,3^2 + 10,8^2 + 10,9^2) - \frac{72^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_B = 0,154730159$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b Y_{ij}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N} - SCE_A - SCE_B$$

$$SCE_{AB} = \frac{1}{3} \sum (3,2^2 + 3,2^2 + 3,3^2 + 3,3^2 + 3,2^2 + 3,3 + 3,3^2 + 3,2^2 + \dots + 3,5^2 + 3,6^2 + 3,7^2 + 3,6^2) - \frac{72^2}{3 * 7 * 3} - 0,000631746 - 0,154730159$$

$$SCE_{AB} = 0,002479365$$

$$SCE_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n Y_{ijk}^2 - \frac{Y_{...}^2}{N}$$

$$SCE_T = \sum (1,08^2 + 1,08^2 + 1,08^2 + 1,08^2 + 1,08^2 + 1,08^2 + 1,08^2 + 1,09^2 + 1,08^2 + 1,08^2 + 1,09^2 \dots + 1,22^2 + 1,20^2 + 1,22^2 + 1,22^2) - \frac{72^2}{3 * 7 * 3}$$

$$SCE_T = 0,160707937$$

$$SCE_E = SCT - SCE_A - SCE_B - SCE_{AB}$$

$$SCE_E = 0,160707937 - 0,000631746 - 0,154730159 - 0,002479365$$

$$SCE_E = 0,002866667$$

Luego, se estiman lo grados de libertad de para el factor A, el B junto con su interacción, adicionalmente el error.

|                            |                            |                |
|----------------------------|----------------------------|----------------|
| $Gl_A = a - 1$             | $Gl_A = 3 - 1$             | $Gl_A = 2$     |
| $Gl_B = b - 1$             | $Gl_B = 7 - 1$             | $Gl_B = 6$     |
| $Gl_{AB} = (a - 1)(b - 1)$ | $Gl_{AB} = (3 - 1)(7 - 1)$ | $Gl_{AB} = 12$ |
| $Gl_E = ab(n - 1)$         | $Gl_E = 21(3 - 1)$         | $Gl_E = 42$    |
| $Gl_T = (abn - 1)$         | $Gl_T = (abn - 1)$         | $Gl_T = 62$    |

Posteriormente, se procede a estimar el valor correspondiente cuadrados medios como se observa continuación.

$$CM_A = \frac{SCE_A}{a - 1} = \frac{0,000631746}{3 - 1} = 0,000315873$$

$$CM_B = \frac{SCE_B}{b-1} = \frac{0,154730159}{7-1} = 0,02578836$$

$$CM_{AB} = \frac{SCE_{AB}}{(a-1)(b-1)} = \frac{0,002479365}{(3-1)(7-1)} = 0,000206614$$

$$CM_R = \frac{SCE_R}{a * b(n-1)} = \frac{0,002866667}{3 * 7(3-1)} = 6,8254E^{-05}$$

Para finalizar se identifican los valores de la variable  $F_{Máx c}$  y  $F_{Tablas}$ , este valor nos permite tomar una decisión acertada frente a la aceptación o rechazo de la hipótesis planteada con el criterio de  $F_{Máx c} > F_{Tablas}$ , en caso de cumplirse se rechaza la hipótesis nula, por ende se acepta la alterna.

$$F_1 = \frac{CM_A}{CM_R} = \frac{0,000315873}{6,8254E^{-05}} = 4,627906977$$

$$F_2 = \frac{0,02578836}{6,8254E^{-05}} = 377,8294574$$

$$F_3 = \frac{CM_{AB}}{CM_R} = \frac{0,000206614}{6,8254E^{-05}} = 3,027131783$$

Con una confiabilidad del 95% en la prueba F se obtiene:

|                         |   |
|-------------------------|---|
| $F_{0.05,2-62} = 3,219$ | $4,627906 > 3,219$ Se Rechaza la Hipótesis nula |
| $F_{0.05,6-62} = 2,323$ | $377,8294 > 2,323$ Se Rechaza la Hipótesis nula |
| $F_{0.05,12-62} = 1,99$ | $3,02713 > 1,991$ Se Rechaza la Hipótesis nula  |

Tabla ANOVA para el diseño completamente aleatorizado para la prueba de flexión de Ross.

| Fuente de varianza | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F      | Probabilidad    | Valor crítico de F |
|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|-----------------|--------------------|
| Muestra            | 0,000631          | 2                  | 0,000316                  | 4,6279 | 0,0152626       | 3,219              |
| Columnas           | 0,154730          | 6                  | 0,025788                  | 377,83 | $6,9876E^{-35}$ | 2,323              |
| Interacción        | 0,002479          | 12                 | 0,000206                  | 3,0271 | 0,0038706       | 1,991              |
| Dentro del grupo   | 0,002867          | 42                 | $6,825E^{-05}$            |        |                 |                    |
| Total              | 0,160707          | 62                 |                           |        |                 |                    |

Fuente: elaboración propia.

La conclusión del diseño factorial de dos factores, se encierra en que hay efecto del porcentaje de incorporación del filler, tiempo de envejecimiento y su interacción en las propiedades mecánicas de la bota de caucho para las mezclas realizadas. Suponiendo un comportamiento lineal se obtiene el siguiente comportamiento.

Ecuación. Diseño factorial aplicado al ensayo mecánico [Flexión de Ross]

$$Y_{ijk} = \alpha A + \beta B + \alpha\beta AB + E$$

Fuente: elaboración propia.

| DENSIDAD   |                   |                    |                           |           |              |                      |         |        |
|--|-------------------|--------------------|---------------------------|-----------|--------------|----------------------|---------|--------|
| Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo |                   |                    |                           |           |              |                      |         |        |
| RESUMEN  | 0%                | 5%                 | 10%                       | 20%       | 30%          | 40%                  | 50%     | Total  |
| <b>0</b>   |                   |                    |                           |           |              |                      |         |        |
| Cuenta   | 3,000             | 3,000              | 3,000                     | 3,000     | 3,000        | 3,000                | 3,000   | 21,000 |
| Suma   | 3,240             | 3,260              | 3,310                     | 3,460     | 3,440        | 3,620                | 3,620   | 23,950 |
| Promedio   | 1,080             | 1,087              | 1,103                     | 1,153     | 1,147        | 1,207                | 1,207   | 1,140  |
| Varianza   | 0,000             | 0,000              | 0,000                     | 0,000     | 0,000        | 0,000                | 0,000   | 0,003  |
| <b>24</b>  |                   |                    |                           |           |              |                      |         |        |
| Cuenta   | 3,000             | 3,000              | 3,000                     | 3,000     | 3,000        | 3,000                | 3,000   | 21,000 |
| Suma   | 3,240             | 3,240              | 3,240                     | 3,420     | 3,420        | 3,600                | 3,660   | 23,820 |
| Promedio   | 1,080             | 1,080              | 1,080                     | 1,140     | 1,140        | 1,200                | 1,220   | 1,134  |
| Varianza   | 0,000             | 0,000              | 0,000                     | 0,000     | 0,000        | 0,000                | 0,000   | 0,003  |
| <b>48</b>  |                   |                    |                           |           |              |                      |         |        |
| Cuenta   | 3,000             | 3,000              | 3,000                     | 3,000     | 3,000        | 3,000                | 3,000   | 21,000 |
| Suma   | 3,250             | 3,270              | 3,270                     | 3,400     | 3,430        | 3,540                | 3,640   | 23,800 |
| Promedio   | 1,083             | 1,090              | 1,090                     | 1,133     | 1,143        | 1,180                | 1,213   | 1,133  |
| Varianza   | 0,000             | 0,000              | 0,000                     | 0,000     | 0,000        | 0,000                | 0,000   | 0,002  |
| <b>Total</b>   |                   |                    |                           |           |              |                      |         |        |
| Cuenta   | 3,0000            | 3,0000             | 3,0000                    | 3,0000    | 3,0000       | 3,0000               | 3,0000  |        |
| Suma   | 3,7300            | 3,7700             | 3,8200                    | 10,2800   | 10,2900      | 10,7600              | 10,3200 |        |
| Promedio   | 1,0811            | 1,0856             | 1,0911                    | 1,1422    | 1,1433       | 1,1956               | 1,2133  |        |
| Varianza   | 0,0000            | 0,0000             | 0,0001                    | 0,0001    | 0,0001       | 0,0003               | 0,0001  |        |
| <b>ANÁLISIS DE VARIANZA</b>  |                   |                    |                           |           |              |                      |         |        |
| Origen de las variaciones  | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F         | Probabilidad | Valor crítico para F |         |        |
| Muestra  | 0,00063           | 2                  | 0,00032                   | 4,62791   | 1,53E-02     | 3,21934              |         |        |
| Columnas   | 0,15473           | 6                  | 0,02579                   | 377,82946 | 6,99E-35     | 2,32399              |         |        |
| Interacción Dentro del grupo                                       | 0,00248           | 12                 | 0,00021                   | 3,02713   | 3,87E-03     | 1,99101              |         |        |
|  | 0,00287           | 42                 | 0,00007                   |           |              |                      |         |        |
| Total  | 0,16071           | 62                 |                           |           |              |                      |         |        |

| <b>ABRASIÓN</b>  |                   |                    |                           |         |              |                      |         |         |
|--|-------------------|--------------------|---------------------------|---------|--------------|----------------------|---------|---------|
| Análisis de varianza de dos factores con varias muestras por grupo |                   |                    |                           |         |              |                      |         |         |
| RESUMEN  | 0%                | 5%                 | 10%                       | 20%     | 30%          | 40%                  | 50%     | Total   |
| 0  |                   |                    |                           |         |              |                      |         |         |
| Cuenta   | 3                 | 3                  | 3                         | 3       | 3            | 3                    | 3       | 21      |
| Suma   | 367,088535        | 386,1653           | 438,011445                | 503,295 | 594,025014   | 654,49536            | 759     | 3702,08 |
| Promedio   | 122,362845        | 128,7218           | 146,003815                | 167,765 | 198,008338   | 218,16512            | 253     | 176,29  |
| Varianza   | 19,00567          | 1,809434           | 0,30279346                | 0,43413 | 0,7182967    | 0,7660141            | 37,11   | 2146,58 |
| 24   |                   |                    |                           |         |              |                      |         |         |
| Cuenta   | 3                 | 3                  | 3                         | 3       | 3            | 3                    | 3       | 21      |
| Suma   | 538,228501        | 577,2691           | 616,676012                | 702,784 | 760,028644   | 823,62875            | 953,128 | 4971,74 |
| Promedio   | 179,4095          | 192,423            | 205,558671                | 234,261 | 253,342881   | 274,54292            | 317,709 | 236,75  |
| Varianza   | 0,77032           | 4,645704           | 3,4859043                 | 15,3974 | 22,1644663   | 23,129159            | 4,87595 | 2180,94 |
| 48   |                   |                    |                           |         |              |                      |         |         |
| Cuenta   | 3                 | 3                  | 3                         | 3       | 3            | 3                    | 3       | 21      |
| Suma   | 632,044046        | 644,4589           | 693,49496                 | 816,367 | 919,50163    | 951                  | 1080    | 5736,87 |
| Promedio   | 210,681349        | 214,8196           | 231,164987                | 272,122 | 306,500543   | 317                  | 360     | 273,184 |
| Varianza   | 1,11663904        | 1,338288           | 7,59754824                | 2,83938 | 1,51146807   | 217                  | 100     | 2980,12 |
| Total  |                   |                    |                           |         |              |                      |         |         |
| Cuenta   | 9                 | 9                  | 9                         | 9       | 9            | 9                    | 9       |         |
| Suma   | 1537,36108        | 1607,893           | 1748,18242                | 2022,45 | 2273,55529   | 2429,1241            | 2792,13 |         |
| Promedio   | 170,817898        | 178,6548           | 194,242491                | 224,716 | 252,617254   | 269,90268            | 310,236 |         |
| Varianza   | 1509,27409        | 1498,486           | 1434,70773                | 2097,88 | 2213,37448   | 1903,898             | 2213,6  |         |
| <b>ANÁLISIS DE VARIANZA</b>  |                   |                    |                           |         |              |                      |         |         |
| Origen de las variaciones  | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F       | Probabilidad | Valor crítico para F |         |         |
| Muestra  | 100600,227        | 2                  | 50300,1135                | 2266,65 | 1,66E-43     | 3,2199423            |         |         |
| Columnas   | 143783,379        | 6                  | 23963,8966                | 1079,88 | 2,4269E-44   | 2,3239938            |         |         |
| Interacción  | 1437,51293        | 12                 | 119,792745                | 5,39817 | 1,9472E-05   | 1,9910132            |         |         |
| Dentro del gru   | 932,037149        | 42                 | 22,1913607                |         |              |                      |         |         |
| Total  | 246753,157        | 62                 |                           |         |              |                      |         |         |

# ANEXO D. REOMETRIA DE VERIFICACIÓN

