

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LOS ANTIDEGRADANTES NO MANCHANTES
DERIVADOS DE CERAS PARAFÍNICAS Y FENOLES EN LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DE LA SUELA DE CAUCHO, EN CROYDON COLOMBIA S.A.**

**HEIDY LORENA DUARTE PARDO
JULLY ALEJANDRA RIVERA TORRES**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2017**

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LOS ANTIDEGRADANTES NO MANCHANTES
DERIVADOS DE CERAS PARAFÍNICAS Y FENOLES EN LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DE LA SUELA DE CAUCHO, EN CROYDON COLOMBIA S.A.**

**HEIDY LORENA DUARTE PARDO
JULLY ALEJANDRA RIVERA TORRES**

**Proyecto de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

**Director
Camilo Andrés Parra Navarrete
Ingeniero Químico**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2017**

Nota de aceptación

Orientador
Ing. Edgar Fernando Moreno

Jurado 1
Ing. Felipe Correa Mahecha

Jurado 2
Ing. Juan Camilo Cely

Bogotá D.C., Julio, 2017

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora académica y de Posgrados

Ing. Ana Josefa Herrera Vargas

Secretario General

Dr. Juan Carlos Posada García-Peña

Decano Facultad de Ingeniería

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa Ingeniería Química

I.Q. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

A Dios por darme vida para poder escribir éste trabajo de grado y permitirme cerrar este capítulo académico con orgullo. Por supuesto y conjuntamente, por darme una familia que siempre tuvo ánimos para respaldar éste proceso y por motivarme para seguir adelante; a mi mamá, papá y hermana. Finalmente a todas aquellas personas que se presentaron en éste camino para brindarme apoyo y facilitar la culminación de éste proyecto de vida...ser ingeniera química.

LORENA DUARTE PARDO

A Dios por su infalible amor y su gracia, por ser la fuente de mis sueños y guiarme en cada paso de ésta etapa de mi vida, por su fidelidad y por brindarme las herramientas necesarias para llegar a cada meta.

A mi mamá Janeth Marcela Torres Ruíz, mi abuelita Blanca Lucena Ruíz y mi tía María Libia Alaguna por ser quienes me apoyaron de forma incondicional, por su esfuerzo para formarme y por ser parte de mi inspiración para cumplir cada sueño.

A mi hermana Isabela Palacios Torres por su apoyo y ánimo durante el desarrollo de mi carrera profesional.

A mis maestros de la carrera que con cada enseñanza construyeron el conocimiento que hoy tengo y por brindarme las bases necesarias para formar mi vida como profesional.

JULLY ALEJANDRA RIVERA TORRES

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos primero a Dios por su presencia en cada instante del desarrollo de éste trabajo de grado, por ser Él quien se encargó de abrir y cerrar las puertas necesarias para que pudiéramos cumplir cada objetivo y llegar a ser Ingenieras químicas.

Agradecemos a nuestros padres por el apoyo y la oportunidad de darnos una educación superior, debido a su gran esfuerzo, dedicación y amor hacia nosotras.

Agradecemos a Croydon Colombia S.A. por permitirnos realizar nuestro trabajo de grado en sus instalaciones, a sus empleados quienes nos colaboraron con amabilidad, y especialmente al Ingeniero Camilo Andrés Parra, nuestro director de tesis, quien estuvo guiándonos durante todo el proceso, agradecemos inmensamente su colaboración y dedicación de tiempo para poder desarrollar el trabajo de forma óptima, cumpliendo con los objetivos que se plantearon.

Agradecemos a nuestro asesor, el Ingeniero Edgar Fernando Moreno que con su amabilidad y paciencia nos orientó para concluir éste trabajo de grado.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	21
OBJETIVOS	22
1. GENERALIDADES	23
1.1 MATERIAS PRIMAS	23
1.1.1 Caucho	23
1.1.1.1 Polibutadieno (PBR)	24
1.1.1.2 Estireno-polibutadieno (SBR)	25
1.1.2 Cargas	26
1.1.3 Antidegradantes	26
1.1.3.1 Ceras	27
1.1.3.2 Antiozonantes	28
1.1.3.3 Antioxidantes	28
1.1.4 Ayudas del proceso	30
1.1.4.1 Peptizantes	30
1.1.4.2 Tactificantes	30
1.1.4.3 Lubricantes	30
1.1.5 Colorantes y pigmentos	30
1.1.6 Activadores y Retardantes	31
1.1.7 Azufre	31
1.1.8 Acelerantes de vulcanización	31
1.2 FORMULACIÓN DEL CAUCHO	32
1.3 MÁQUINAS	33
1.3.1 Mezclador interno o Banbury	33
1.3.2 Mezclador externo o de cilindros	35
1.3.3 Moldeo por compresión	37
1.4 METODOLOGÍA	38

1.4.1 Masticación	38
1.4.2 Mezclado	38
1.4.2.1 Incorporación, dispersión y homogenización	39
1.4.3 Vaciado	39
1.5 PROCESO DE FABRICACIÓN DE SUELAS DE CAUCHO	39
2. DIAGNÓSTICO	42
2.1 MÉTODOS DE ENSAYO	42
2.1.1 Reometría de vulcanización	42
2.1.2 Resistencia a la abrasión	43
2.1.3 Densidad	45
2.1.4 Resistencia a la flexión	46
2.2 RESULTADOS DEL DIAGNÓSTICO	48
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	50
3.1 PRE-EXPERIMENTACIÓN	50
3.1.1 Metodología	50
3.1.1.1 Preparación de la mezcla	51
3.1.1.2 Estimación del tiempo de vulcanización	53
3.1.2 Evaluación de propiedades mecánicas	54
3.1.2.1 Resistencia a la abrasión	54
3.1.2.2 Resistencia a la flexión	57
3.1.3 Análisis de datos	60
3.1.3.1 Análisis de varianza	60
3.1.3.2 Medias de la muestra	62
3.2 CONCLUSIONES DE LA PRE-EXPERIMENTACIÓN	63
3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL	64
3.3.1 Elección de variables y niveles	64
3.3.1.1 Variables	64
3.3.1.2 Niveles	65
3.3.2 Diseño factorial	65
3.3.2.1 Diseño factorial $2k$	65

3.3.3 Experimentación	67
3.3.3.1 Estimación del tiempo de vulcanización	67
3.3.3.2 Resistencia a la abrasión	67
3.3.3.3 Resistencia a la flexión	69
3.3.4 Análisis de datos	71
3.3.4.1 Análisis estadístico	71
3.3.4.2 Discusión de resultados	72
3.4 CONCLUSIONES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	74
4. COSTOS	75
5. CONCLUSIONES	78
6. RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFÍA	80
ANEXOS	84

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Clases de cauchos	26
Cuadro 2. Características de antidegradantes	29
Cuadro 3. Clases de acelerantes	32
Cuadro 4. Formulación mezcla de caucho	33

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Balance de materia del proceso de fabricación de suelas	41
Tabla 2. Resultados del diagnóstico	48
Tabla 3. Rangos de dosificación para cada antidegradante	51
Tabla 4. Tiempos de vulcanización	54
Tabla 5. Abrasión para el antidegradante A	55
Tabla 6. Abrasión para el antidegradante B	55
Tabla 7. Abrasión para el antidegradante C	56
Tabla 8. Abrasión para el antidegradante D	56
Tabla 9. Flexión para el antidegradante A	58
Tabla 10. Flexión para el antidegradante B	58
Tabla 11. Flexión para el antidegradante C	59
Tabla 12. Flexión para el antidegradante D	59
Tabla 13. ANOVA antidegradante A. Suma de Cuadrados Entre y Dentro de tratamientos; Cuadrados Medios Entre y Dentro de tratamientos	61
Tabla 14. ANOVA antidegradante B. Suma de Cuadrados Entre y Dentro de tratamientos; Cuadrados Medios Entre y Dentro de tratamientos	62
Tabla 15. ANOVA antidegradante C. Suma de Cuadrados Entre y Dentro de tratamientos; Cuadrados Medios Entre y Dentro de tratamientos	62
Tabla 16. ANOVA antidegradante D. Suma de Cuadrados Entre y Dentro de tratamientos; Cuadrados Medios Entre y Dentro de tratamientos	62
Tabla 17. Resultados de la distribución, valor F	62
Tabla 18. Medias de los datos de flexión para cada antidegradante	63
Tabla 19. Concentraciones con las mejores propiedades mecánicas de flexión	63
Tabla 20. Combinaciones completas del diseño experimental	66
Tabla 21. Combinaciones diseño experimental	66
Tabla 22. Tiempos de vulcanización	67
Tabla 23. Abrasión de mezclas	68
Tabla 24. Flexión de las mezclas	70
Tabla 25. Formulación propuesta	75
Tabla 26. Costos por kilogramo	76
Tabla 27. Costo mensual de la formulación actual	76
Tabla 28. Costo mensual de la formulación propuesta	76
Tabla 29. Paralelo de costos entre la formulación actual y la propuesta	77

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Prueba de abrasión comparación de antidegradantes	57
Gráfica 2. Prueba de flexión comparación de antidegradantes	60
Gráfica 3. Prueba de abrasión para combinaciones	69
Gráfica 4. Prueba de flexión combinaciones	71
Gráfica 5. Gráfica de interacción donde A tiene 3 phr y B,C,D tienen 1 phr	72

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Proceso de vulcanización. (a) Estado de las moléculas de caucho antes de la vulcanización (b) Vulcanización del caucho, donde las cadenas del polímero forman puentes de entrecruzamiento químico	24
Figura 2. Configuración estructural butadieno	25
Figura 3. Partes del mezclador Banbury YKI-75	34
Figura 4. Mezclador interno modelo YKI-75	35
Figura 5. Cilindros en paralelo de mezclador externo	36
Figura 6. Mezclador externo o de cilindros. Vista general de la máquina y zonas de operación	36
Figura 7. Moldeo por compresión	37
Figura 8. Partes de las prensas hidráulicas	38
Figura 9. Diagrama de bloques para la fabricación de suelas de caucho en Croydon Colombia S.A.	40
Figura 10. Reómetro Monsanto	42
Figura 11. Curva Reométrica	43
Figura 12. Abrasímetro de suelas Zwick 6102	44
Figura 13. Partes del Abrasímetro de suelas Zwick 6102	45
Figura 14. Flexómetro Ross STM 141	46
Figura 15. Soporte de la probeta en el flexómetro Ross STM 141	47
Figura 16. Partes del Flexómetro Ross	48
Figura 17. Molino de laboratorio Syx Footwear	51
Figura 18. Diagrama del proceso de mezclado	52
Figura 19. Rotura del material	57

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Fichas técnicas de los antidegradantes	85
Anexo B. Curvas reométricas de la pre-experimentación	92
Anexo C. Curvas reométricas de la experimentación	105
Anexo D. Resultados de la modelación del diseño factorial	112

LISTA DE SIGLAS

A Abrasión (mm^3)
NR Natural Rubber
PBR Butadiene Rubber
 ρ Densidad de la muestra (g/cm^3)
S Grado de abrasión real del patrón (mg)
 S_0 Grado de abrasión nominal (mg)
 Δm Pérdida de masa de la muestra
phr Parts per hundred rubber
SBR Styrene Butadiene Rubber
 t_i Tiempo inicial (min.)
 t_s Tiempo de seguridad (min.)
 t_{90} Tiempo de vulcanización (min.)
 M_i Viscosidad inicial ($\text{N}\cdot\text{m}$)
 M_L Viscosidad mínima ($\text{N}\cdot\text{m}$)
 M_H Viscosidad máxima ($\text{N}\cdot\text{m}$)

GLOSARIO

ABRASIÓN: pérdida de material de una superficie debido a las fuerzas de fricción.

ANTIDEGRADANTE: químico elaborado con el fin de prevenir o detener el desgaste del caucho por factores físicos o químicos, dentro de los cuales se encuentran el calor, oxígeno, ozono, rayos UV, entre otros.

CAUCHO: polímero elástico obtenido del látex que se extrae de la planta *Hevea brasiliensis*. Este material, puede ser obtenido también de forma sintética.

CERAS PARAFÍNICAS: son una mezcla de hidrocarburos de distinto tamaño molecular, obtenidas de la refinación del petróleo. Es así, como las ceras parafínicas se componen de la unión y/o mezcla de parafinas y cicloalcanos (sólidos a temperatura ambiente), conteniendo en su molécula aproximadamente entre veinte y cuarenta átomos de carbono.

ELASTÓMERO: polímero con propiedades elásticas.

FENOLES: compuestos aromáticos con unión del grupo carboxilo al anillo aromático.

FLEXIÓN: deformación que presenta un elemento estructural en una dirección perpendicular.

GRADO ABRASIVO: pérdida de masa de una probeta definida con un elastómero patrón.

phr (partes por cien de caucho): unidad que expresa la cantidad de aditivos por cada 100 unidades de caucho.

NTMD-0090-A4: Norma Técnica del Ministerio de Defensa Nacional para la fabricación de la bota tenis.

PATRÓN: lámina de elastómero obtenidas del Instituto Federal para investigación de materiales BAM con dimensiones 8 mm x 116 mm x 182 mm con pérdida de masa inferior a 20 mg.

PROBETA: caucho tomado de una muestra de ensayo para poder realizar estudios específicos de él.

REOMETRÍA DE VULCANIZACIÓN: proceso que determina las condiciones óptimas (tiempo) de vulcanización del caucho.

RESISTENCIA A LA ABRASIÓN: resistencia al desgaste como resultado de la acción mecánica sobre una superficie.

RESISTENCIA A LA FLEXIÓN: resistencia al corte (rotura) del caucho como resultado de una flexión por doblado repetida.

RETICULACIÓN: reacción química que une en cadenas tridimensionales al polímero.

SINERGIA: aumento de la acción protectora de los antidegradantes debido al trabajo conjunto de los mismos.

MIGRACIÓN: afloramiento de los antidegradantes en la superficie del artículo de caucho, debido al efecto de la solubilidad de los mismos en el polímero.

VULCANIZACIÓN: proceso químico para la conversión de polímeros (elastómeros) con propiedades plásticas en materiales elásticos por medio de la adición de azufre, mejorando las propiedades mecánicas de dicho polímero.

RESUMEN

En el presente trabajo de grado se realiza la evaluación y análisis de cuatro antidegradantes no manchantes derivados de ceras parafínicas y fenoles, en las propiedades mecánicas del caucho de la suela del calzado fabricada por Croydon Colombia S.A.

Inicialmente, se identifican materias primas, máquinas y metodologías utilizadas durante el proceso de elaboración de las suelas de caucho para así ampliar los conocimientos sobre el campo que se estudia en el trabajo de grado.

Posteriormente, se desarrolla una pre-experimentación con el fin de conocer el comportamiento de cada antidegradante a diferentes dosificaciones con respecto a las propiedades de abrasión y flexión, luego se identifican aquellos que obtienen valores más altos en la última de las pruebas mecánicas; también se logra concluir que el antidegradante D en concentración de 1phr es el único que cumple con todos los requerimientos de la NTMD-0090-A4 en cuanto a las propiedades mecánicas.

Con base en los resultados de la pre-experimentación, se plantea un diseño experimental factorial 2^4 con una réplica, el cual permite hacer un total de 11 combinaciones posibles de los diferentes antidegradantes y así mismo, realizar la evaluación de las suelas en las pruebas de resistencia a la abrasión y flexión; de esto último se observa que no existe un comportamiento sinérgico de los antidegradantes.

Finalmente, se realiza una estimación de costos de la formulación actualmente empleada por la empresa y de la que se propone en éste trabajo de grado para la elaboración de las suelas de caucho de la bota tenis. La formulación propuesta contiene el antidegradante D en la concentración de 1 phr y permite un 2,08% de ahorro económico en la producción mensual de la mezcla de caucho.

Palabras clave: antidegradantes, flexión, abrasión.

INTRODUCCIÓN

La compañía CROYDON COLOMBIA S.A., ubicada en el barrio La Sevillana al sur de Bogotá D.C., es una de las empresas de calzado más antiguas de Colombia. La tecnología y diversificación en sus productos, la han llevado a consolidarse como una de las mejores compañías no solo en Colombia, sino también en el mercado Americano. Productos tanto deportivos e industriales están presentes en la mente de sus consumidores, como lo son: La Macha, Machita, Feminela, Argyll, Croydon Evolution, Los Gomosos y Discovery; dando a conocer que los productos obtenidos por vulcanización del caucho en autoclave, las botas de caucho y las botas en P.V.C son de fácil acceso y de buena calidad.

Dentro del proceso productivo de la empresa se encuentra la fabricación de las suelas para el calzado, las cuales en su formulación contienen una mezcla de caucho natural, polibutadieno y polibutadieno-estireno, adicionalmente se emplean otros compuestos como lo son los antidegradantes, que mediante la protección que ofrecen frente a factores como el oxígeno y calor, permiten mejorar las propiedades mecánicas del caucho, como la resistencia a la abrasión y a la flexión. Actualmente en la evaluación de propiedades realizadas en la empresa CROYDON COLOMBIA S.A., se han obtenido resultados, principalmente en el ensayo de flexión que no cumplen satisfactoriamente los requerimientos propuestos en la normatividad militar. Con los actuales resultados, la empresa corre el riesgo de perder negociaciones importantes como por ejemplo, licitaciones, las cuales representan oportunidades financieras de crecimiento a nivel nacional.

Conociendo lo anterior, se realiza la evaluación de diferentes antidegradantes no manchantes derivados de ceras parafínicas y fenoles, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de las suelas para el calzado, según los estándares propuestos por la normatividad militar. Es así, como éste proyecto, permite asegurar mejores características y cualidades del producto para que en el mercado adquiera mayor potencialidad competitiva.

Adicional a dicha evaluación, se realiza un análisis de costos, permitiendo conocer a la empresa si la utilización de estos antidegradantes, además de favorecer las propiedades mecánicas, brinda buenos resultados a nivel económico.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de los antidegradantes no manchantes derivados de ceras parafínicas y fenoles en las propiedades mecánicas del caucho de la suela del calzado frente al ataque del calor.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diagnosticar el estado actual de las propiedades mecánicas de la suela de caucho.
- Seleccionar el o los antidegradantes que mejoran las propiedades mecánicas de la suela de caucho.
- Realizar un análisis de costos de la formulación seleccionada de la suela de caucho.

1. GENERALIDADES

El presente capítulo tiene como objetivo explicar y proporcionar los conocimientos necesarios sobre las materias primas, la formulación, las máquinas y las principales operaciones involucradas en la elaboración de las suelas de caucho; para así mismo, poder realizar un diagnóstico del estado de las propiedades mecánicas de las suelas para el mes de Febrero de 2017.

1.1 MATERIAS PRIMAS

Como el proceso de fabricación de suelas de caucho consta de diferentes etapas, se hace necesario que a través de la inclusión de una gran variedad de componentes orgánicos e inorgánicos, se genere un compuesto con características y propiedades específicas que según González¹, permite desarrollar un producto que responda a las necesidades requeridas por el consumidor.

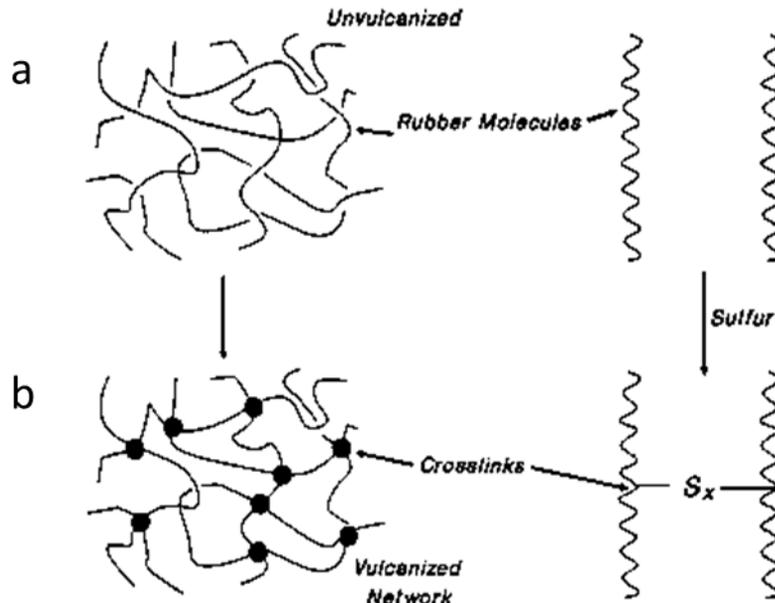
1.1.1 Caucho. El caucho es una sustancia natural o sintética, con alta elasticidad, resistencia eléctrica y repelente al agua. El caucho natural o NR es obtenido del árbol *Hevea brasiliensis* a partir de la extracción del látex de este mismo; la estructura polimérica del caucho es cis-1,4-poliisopreno y la propiedad que lo caracteriza es su elevada elasticidad, la cual se obtiene del proceso de vulcanización que se le realiza al caucho crudo.

Según Royo², el proceso de vulcanización permite convertir el caucho crudo, figura 1 (a), que es un material relativamente plástico, en un material altamente elástico por medio de la adición de azufre o agentes vulcanizantes tales como sulfuros, peróxidos, resinas, quinonas, entre otros. En la vulcanización las cadenas del polímero forman puentes de entrecruzamiento químico como se observa en la figura 1 (b), que le conceden al caucho mayor durabilidad y resistencia frente a distintos factores.

¹GONZÁLEZ, M.C. (2003). "Centro de investigación en química aplicada" [en línea], disponible en: <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>, recuperado: 4 de diciembre de 2016.

² ROYO, J. Manual de Tecnología del caucho. 2 ed. 1984. p. 37-38.

Figura 1. Proceso de vulcanización. (a) Estado de las moléculas de caucho antes de la vulcanización (b) Vulcanización del caucho, donde las cadenas del polímero forman puentes de entrecruzamiento químico

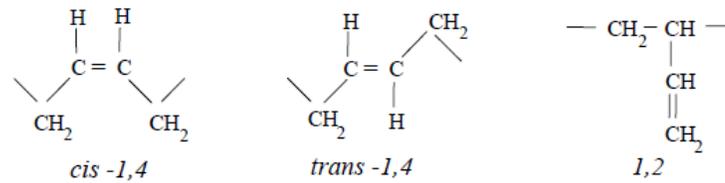


Fuente: MARK, James. The science and technology of rubber.

El proceso de vulcanización se realiza en prensas de moldeo, donde la mezcla de caucho crudo es introducida en el interior de cada molde para obtener piezas con la forma de la suela deseada.

1.1.1.1 Polibutadieno (PBR). Es un polímero termoplástico, de origen sintético que se produce mediante la polimerización del butadieno, dando origen a configuraciones mostradas en la figura 2, dentro de las cuales, la única que contiene propiedades elásticas apropiadas es la cis-1,4 polibutadieno.

Figura 2. Configuración estructural butadieno



Fuente: MATADOR RUBBER s.r.o. Rubber Chemistry.

El BR es un caucho no polar, altamente insaturado y por ende se utiliza en su mayoría en mezclas con otros tipos de caucho, como el caucho natural y con el estireno-butadieno, presentando la mejora en ciertas propiedades como una alta resiliencia y resistencia a la abrasión.

1.1.1.2 Estireno-polibutadieno (SBR). Es un caucho sintético derivado del petróleo, que como su nombre lo indica, es copolímero del estireno y butadieno. Sus propiedades son influenciadas no solo por las micro y macro estructuras de las cadenas de polímero (polibutadieno), sino también por el contenido molecular de estireno que en éste se presenten. Esta característica permite que el SBR presente las mismas configuraciones del polibutadieno (Figura 2), sin dejar de lado las proporciones utilizadas de estireno. Estos factores, determinan que aún bajo estrés, este material no se cristalice y que por lo tanto, la influencia de su arreglo “cis” y “trans” no brinden mejores propiedades con respecto al caucho BR.

El SBR es el caucho más utilizado a nivel industrial, representando la mitad de la producción de caucho sintético pues brinda propiedades similares a la del caucho natural, como por ejemplo, una excelente resistencia a la abrasión.

Las clases de caucho nombrados con anterioridad, pertenecen a los utilizados en la formulación de la empresa Croydon S.A.; en el cuadro 1 se presentan otras clases de caucho sintético utilizadas en la industria del calzado.

Cuadro 1. Clases de cauchos

CAUCHO	SIGLA
Poli isopreno	IR
Nitrilo	NBR
Nitrilo hidrogenado	HNBR
Cloropreno	CR
Etileno-propileno	EPM
Acrílico	ACM
Butilo	IIR

Fuente: RAMÍREZ ROJAS, Ana Melissa. OJEDA LARA, Luis Miguel. Identificación de un sistema de acelerantes no convencional, para mejorar las propiedades dinámicas en suelas de zapatos para syx footwear S.A. Bogotá D.C. 2008.

1.1.2 Cargas. La mezcla obtenida con caucho, agentes vulcanizantes, acelerantes, activadores y antidegradantes, se le conoce como “goma pura”; pero debido a razones técnicas y económicas estos vulcanizados se emplean muy rara vez en esta forma, por lo cual usualmente se añaden cargas que se dividen en distintos tipos según su función:

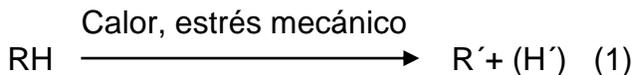
- Reforzantes: Empleadas para aumentar la resistencia mecánica del vulcanizado (negros de carbono, sílice precipitada, silicatos, entre otras cargas inorgánicas).
- Diluyentes: Reducen el costo del material aunque producen una disminución en la calidad de las propiedades mecánicas (carbonatos, talcos y alúmina hidratada).

1.1.3 Antidegradantes. Los aditivos más utilizados e indispensables para la industria del caucho se conocen como antidegradantes, usados con la finalidad de proteger el polímero de la degradación, previniendo el ataque de agentes oxidantes, ya que el elastómero contiene en sus moléculas numerosos centros reactivos que con frecuencia son dobles enlaces entre carbonos, los cuales pueden ser atacados por el oxígeno y el ozono atmosféricos. La degradación provocada por el oxígeno se activa por el calor, la fatiga mecánica y en menor grado por las radiaciones ultravioletas; por lo que según Mandelbaum³ la función de los antidegradantes para estos casos es interferir en la reacciones de oxidación evitando que se propaguen o previniendo la etapa inicial de formación de radicales libres. Por otro lado a pesar de que la cantidad de ozono en el aire es muy bajo, su particular reactividad hace que su efecto se observe a través de la formación de

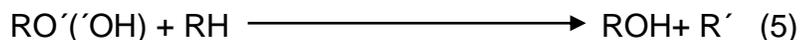
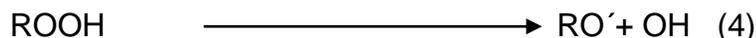
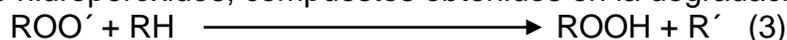
³MANDELBAUM, J. “Envejecimiento de artículos de caucho: primera parte”, en Revista SLT caucho [en línea], Vol. 6, No.(mar. 2015); p.13, disponible en: <https://issuu.com/sltc/docs/revista-sltcaucho-marzo-2015> , recuperado: 10 de marzo de 2017.

grietas en el caucho; dichas grietas se propagan en dirección perpendicular a la del esfuerzo de flexión y se profundizan al progresar el ataque por ozono.⁴

Estos procesos de degradación comienzan según Nocil⁵, con una iniciación, donde los radicales libres se forman durante la polimerización.



Luego continúa con una propagación, cuando el oxígeno atmosférico reacciona con estos radicales libres, formando los peróxidos que a su vez reaccionan con hidrógeno formando hidroperóxidos, compuestos obtenidos en la degradación.⁶



Por último sucede la etapa de terminación donde se desarrolla una reticulación, por la cual el caucho se vuelve duro y quebradizo.⁷



Para proteger en menor o mayor medida los artículos de caucho contra la degradación o envejecimiento se utilizan ceras, antioxidantes y antiozonantes, de los cuales existen en el mercado diversidad tipos.⁸

1.1.3.1 Ceras. Son mezclas de hidrocarburos de distinto tamaño molecular y se obtienen de la refinación del petróleo; se dividen en ceras parafínicas y ceras microcristalinas. Las ceras parafínicas como lo describe Mandelbaum⁹ tienen en general menor peso molecular, menor punto de fusión, mayor proporción de

⁴ Ibid.,pág.13

⁵ ARVIND MAFATIAL GROUP. "Antioxidants & Antidegradants. Nocil Limited" Disponible en: <http://www.nocil.com/Downloadfile/ETechnicalNote-Antioxidants-Dec2010.pf>, recuperado: 10 de marzo de 2017.

⁶ Ibid., pág.2.

⁷ Ibid., pág 2.

⁸ Ibid., pág 2.

⁹ MANDELBAUM, J, Op., Cit., p.16.

hidrocarburos de cadena recta y mayor cristalinidad; en cambio, las ceras microcristalinas tienen una alta proporción de cadenas ramificadas (isoparafinas) y también grupos nafténicos (anillos saturados de carbono).

Las ceras son parcialmente solubles en el caucho, por lo que forman una película en la superficie del compuesto impidiendo que el oxígeno y ozono lo ataquen, sin embargo dependiendo de la aplicación la película protectora puede ser más o menos eficiente.

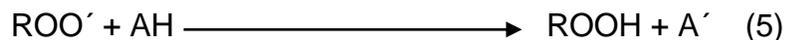
Los productos comerciales de éste tipo de sustancias generalmente son mezclas de ceras parafínicas y microcristalinas, con lo que se obtiene una ventaja en cuanto a la protección contra el ozono.

1.1.3.2 Antiozonantes. Los antiozonantes son sustancias químicas que evitan la degradación por ozono atmosférico debido a la exposición a la intemperie y el sometimiento a deformaciones de los artículos de caucho.

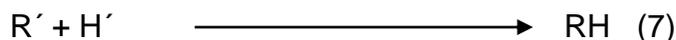
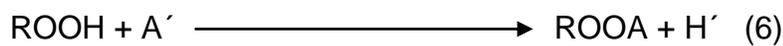
La degradación por ozono se produce debido a que éste se introduce en los dobles enlaces del caucho, formando una estructura que se desarrolla hasta ser un peróxido; por el anterior efecto, según Sánchez y Guzmán¹⁰, se pueden generar dos tipos de deformaciones: deformación estática y no estática. Para la primera, se recomienda la adición de ceras parafínicas microcristalinas, pues estas forman en la superficie del caucho una película impermeable al ozono. Para la segunda clase, se utilizan ceras combinadas con derivados de parafeniléndiaminas o de hidroquinoleina.

1.1.3.3 Antioxidantes. Estos compuestos, sirven para prevenir la acción de agentes oxidantes presentes en el ambiente que puedan provocar una degradación rápida del material.

El efecto que produce el antioxidante se genera por la presencia de átomos de hidrogeno activos (AH), los cuáles interfieren en la etapa de propagación de los radicales que transfieren el oxígeno al caucho, interrumpiendo así el ciclo de degradación.



¹⁰ SÁNCHEZ, M. y GUZMÁN, M. "Antidegradantes", en *Análisis de la eficiencia medioambiental del recauchutado de neumáticos* [en línea], disponible en: <https://books.google.com.co/books?id=mGA9HtW42UkC&pg=PT18&dq=funcion+de+los+antidegradantes+en+el+caucho&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwjn8KffIZ7OAhVPax4KHajVAkMQ6AEIGjAA#v=onepage&q=funcion%20de%20los%20antidegradantes%20en%20el%20caucho&f=false>, recuperado: 5 de diciembre de 2016.

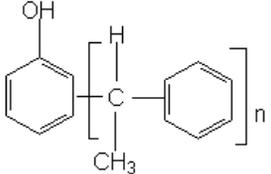
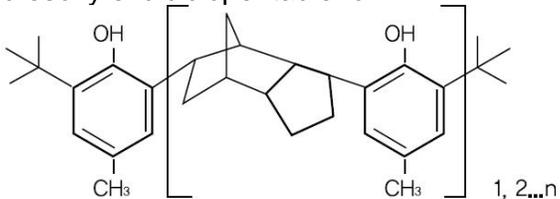


Existe una gran variedad de estos compuestos, que a su vez, se clasifican según el efecto que tengan sobre la coloración de los vulcanizantes:

- **Manchantes:** Compuestos que generan una coloración marrón-amarillenta sobre el caucho a lo largo del tiempo debido a la acción de la radiación UV; estos antioxidantes son aminas orgánicas secundarias.
- **No manchantes:** Generalmente son de tipo fenólico, que no producen coloración pero su efecto es menos eficaz que los manchadizos.

Dado que los antioxidantes manchantes brindan una coloración marrón-amarilla en el caucho, y que en la industria del calzado se requieren tonos de color específicos, no es conveniente el uso de dichos antioxidantes y por tal motivo Croydon Colombia S.A utiliza para la producción de sus suelas antioxidantes no manchantes. Los antidegradantes utilizados para éste proyecto se describen en el cuadro 2, junto a sus principales características.

Cuadro 2. Características de antidegradantes

ANTIDEGRADANTE	CARACTERÍSTICAS
Cera antilux: Ceras parafínicas y ceras microcristalinas	- La cera parafínica migra a la superficie del vulcanizado formando una película protectora que permanece estable a temperaturas de -10°C a aprox. 50°C.
Antioxidante SP: Fenol estirenado 	- Funciona como un antienviejecedor del caucho debido a que otorga resistencia al calor retrasando el proceso de oxidación.
Productos de la reacción butilada del p-cresol y el dicitopentadieno 	- Evitan la fragilidad prematura y la decoloración a largo plazo debido a que le confiere al caucho mayor elasticidad y resistencia a la tracción.

1.1.4 Ayudas del proceso. Se utilizan con la finalidad de promover y aumentar la eficacia en el proceso de producción del caucho, reduciendo el tiempo y la energía sobre todo en el mezclado. En la adición de estos compuestos químicos, se mejora la elasticidad y procesabilidad del caucho, teniendo en cuenta que ayudan a mejorar la dispersión de algunos componentes en polvo implementados en el proceso:

1.1.4.1 Peptizantes. Son utilizados principalmente en el caucho natural, con la finalidad de incrementar la eficiencia del proceso de masticación del caucho, incrementando la velocidad del rompimiento molecular. En el caso de los cauchos sintéticos, se deben utilizar altas concentraciones de peptizantes.

1.1.4.2 Tactificantes. Son sustancias que según Pérez¹¹, contribuyen a pegar un material mientras que el adhesivo está todavía húmedo o sin curar, por lo que son productos levemente solubles en agua y generalmente son resinas. Pueden ser naturales (derivados de resina de pino) o sintéticas (derivados de residuos de petróleo).

1.1.4.3 Lubricantes. Estos compuestos mejoran las características de flujo y por ende, la procesabilidad del caucho. Estos aditivos, se adicionan generalmente en el proceso de mezclado en pequeñas cantidades, logrando un ablandamiento de la pieza. Se clasifican según su naturaleza química en:

- Aceites Aromáticos: Permiten la dispersión del negro de humo en el proceso de mezclado. Tienen el efecto de decolorar la pieza, pero una buena resistencia al calor y radiación ultravioleta.
- Aceites Parafínicos: No son buenas ayudas para el proceso, pero favorecen el efecto para el envejecimiento, en la decoloración y la estabilidad al calor. Su desempeño a bajas temperaturas es mejor.
- Aceites Nafténicos: Tiene un efecto intermedio a los dos nombrados anteriormente.

1.1.5 Colorantes y pigmentos. Son empleados para la fabricación de gomas de color distinto al negro. Para conseguir la tonalidad deseada es necesario primero enmascarar el color propio de la mezcla de caucho y conseguir una base blanca con pigmentos como el litopón (mezcla de sulfato bórico y sulfuro de zinc) o el dióxido de titanio; luego de enmascarar se pueden conseguir colores más limpios y brillantes con la aplicación de pigmentos como óxidos de hierro, cromo y cadmio, entre otros.

¹¹ PÉREZ, G.E. *Propuesta de elaboración de un adhesivo a partir de los huesos del pollo*. San Salvador, Universidad de El Salvador. Facultad de Química y farmacia.

1.1.6 Activadores y Retardantes. Según Sánchez y Guzmán¹², los activadores permiten el aumento de la velocidad de vulcanización al reaccionar con los acelerantes, potenciando su efecto, y al activar el azufre para iniciar la vulcanización. Los activadores más comunes son la combinación del óxido de zinc y el ácido esteárico. Éste último, hace a su vez un papel de lubricante, reduciendo la viscosidad en el mezclado.

Los retardantes son utilizados para disminuir la velocidad de vulcanización con el fin de que ésta última se produzca de manera homogénea.¹³

1.1.7 Azufre. Es el agente vulcanizante por excelencia; suele ser el ingrediente con menos tiempo a la acción del mezclado y que se añade en último lugar en la preparación de la mezcla debido a que la adición de azufre en el caucho tiene como objetivo modificar las propiedades físicas, transformando el material de característica plástica (caucho crudo), en un material altamente elástico (caucho vulcanizado). El azufre debe ser adicionado en la última etapa del proceso, cuando el caucho ya haya pasado por largos periodos de calentamiento de tal forma que el polímero se encuentre a altas temperaturas y la eficiencia del entrecruzamiento sea elevada.¹⁴

1.1.8 Acelerantes de vulcanización. Son compuestos que según Royo¹⁵, añadidos en cantidades pequeñas aceleran notablemente la reacción entre el caucho y el azufre, permitiendo reducir el tiempo de vulcanización y proporcionando a su vez mejores propiedades mecánicas que las que se obtienen con sólo la utilización de azufre. Algunos acelerantes requieren de la presencia de óxido de Zinc o de un ácido orgánico para aumentar la efectividad de su acción.

Los acelerantes pueden ser ultra-rápidos, rápidos, de rapidez media, y de acción retardada, según la naturaleza química a la que corresponda, como se observa en la cuadro 3.

¹² SÁNCHEZ, M. y GUZMÁN, M. "Activadores y retardantes", en *Análisis de la eficiencia medioambiental del recauchutado de neumáticos* [en línea], disponible en: <https://books.google.com.co/books?id=mGA9HtW42UkC&pg=PT18&dq=funcion+de+los+antidegradantes+en+el+caucho&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwjn8KfflZ7OAhVPAX4KHajVAKMQ6AEIGjAA#v=onepage&q=funcion%20de%20los%20antidegradantes%20en%20el%20caucho&f=false>, recuperado: 5 de diciembre de 2016.

¹³ Ibid.,pág.4.2

¹⁴ Tecnología de los plásticos. Vulcanización. 2012. Disponible en <<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.co/2012/01/vulcanizacion.html>> .[Citado en 08 de julio de 2017]

¹⁵ ROYO, J. Manual de Tecnología del caucho. 2 ed. 1984. p. 3.

Cuadro 3. Clases de acelerantes

CLASE	ABREVIATURA	VELOCIDAD DE CURADO
Aldehído (aminas)	HMT	Lenta
Guanidinas	DPG/DOTG	Media
Tiazoles/Mercaptos	MBT/MBTS	Semi-rápida
Sulfenamidas	CBS/TBBS/MOR	Rápida
Tetramiosulfuros	TMTD/TETD/TMTM	Muy rápida
Ditiocarbamatos	ZMDC/ZEDC/ZBDC	Ultra-Rápida

Fuente: RAMÍREZ ROJAS, Ana Melissa. OJEDA LARA, Luis Miguel. Identificación de un sistema de acelerantes no convencional, para mejorar las propiedades dinámicas en suelas de zapatos para SYX FOOTWEAR S.A. Bogotá D.C. 2008.

1.2 FORMULACIÓN DEL CAUCHO

La formulación de caucho se realiza teniendo en cuenta las materias primas nombradas anteriormente, determinando una combinación de éstas en proporciones adecuadas obteniendo las características exigidas por el consumidor final.

Inicialmente, se debe tener especial cuidado con la elección y formulación del tipo de caucho que compone la mezcla teniendo en cuenta la utilización final del material; además se debe observar las propiedades mecánicas que se desean en el producto final.

Después de analizar estos factores, se efectúa el pesaje de la mezcla, el cual se realiza generalmente en phr (partes por cien de caucho), para luego ser convertidas en kg según el tamaño de la mezcla a realizar.

Croydon S.A., cumpliendo con la finalidad nombrada, a través de los años y con base en desarrollos industriales del calzado, dispuso la formulación genérica para la mezcla de caucho, como se observa en el cuadro 4.

Cuadro 4. Formulación mezcla de caucho

COMPOSICIÓN DE ADITIVOS PARA UN 100% DE CAUCHO		
Ingredientes	Aplicación/Descripción	phr
Polibutadieno (PBR)	Caucho	59,740
Caucho Natural	Caucho	20,779
Estireno-Butadieno (SBR)	Caucho	19,481
Aceite mineral	Lubricante	6,494
Antioxidante Bifenólico	Antioxidante	1,948
Cera Antilux	Antiozonante	1
Ácido esteárico	Activador	2,597
Mezcla de jabones de ácidos grasos	Agente homogeneizante	2,597
Colofonia	Tactificante	2,5
Polietilenglicol	Agente de acoplamiento	1,429
Negro de Humo	Carga	1,623
Óxido de Zinc	Activador	2,5
N-Ciclohexil-Tioflalamida	Inhibidor de pre vulcanización	0,101
Silicas de calcio precipitado	Carga	27,273
Dióxido de silicio	Carga	12,987
Sal de zinc de 2-Benzotinzol (MBTS)	Acelerante primario	0,909
Tetra Metil Tiuram Disulfuro (TMTD)	Acelerante secundario	0,442
Azufre	Agente vulcanizante	1,818

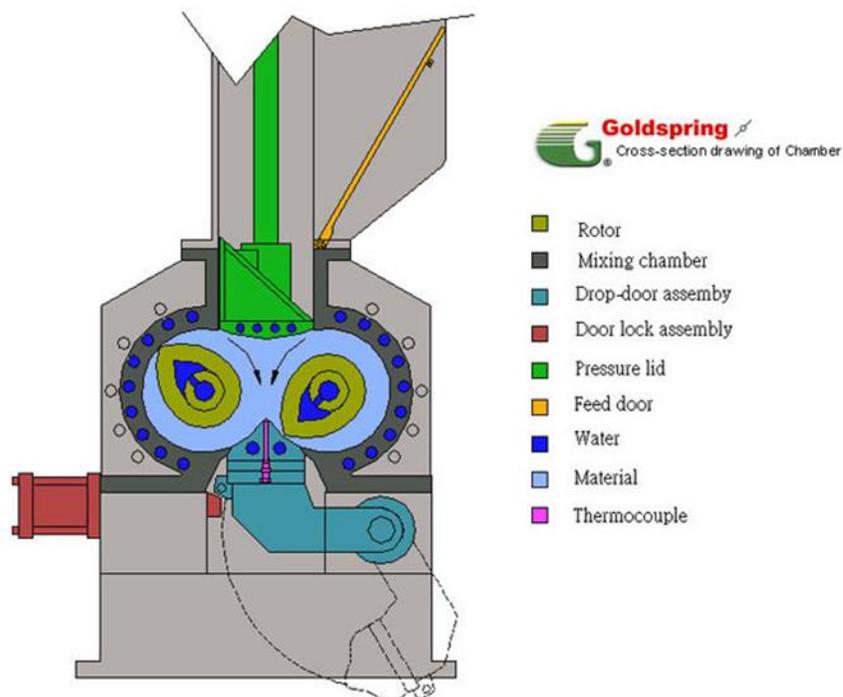
Fuente: CROYDON COLOMBIA S.A.

1.3 MÁQUINAS

En la fabricación de suelas de caucho en Croydon Colombia S.A. intervienen tres equipos principales, que describen con mayor claridad cada una de los procesos detallados en la metodología.

1.3.1 Mezclador interno o Banbury. La máquina contiene un mezclador interno que tiene dos rotores que giran en sentidos inversos en el interior de una cámara cerrada, con sección transversal en forma de ocho o con sección entrelazada.

Figura 3. Partes del mezclador Banbury YKI-75



Fuente: GOLDSRING ENTERPRICE,INC. Products, YKI-75 intensive mixer.Disponible en <http://www.goldspring.com.tw/product_show.php?twID=20> imagen 06 de julio de 2017

La cámara tiene una abertura en la parte central superior para introducir el caucho y los demás componentes de la mezcla a través de una tolva de carga; cuando ya se han introducido todos los elementos, la cámara se cierra por la acción de un pistón neumático.

El tiempo de mezclado está determinado por la forma de los rotores y su velocidad y la temperatura de este proceso puede alcanzar los 120°C antes de ser descargado y enfriado, aunque muchas veces ésta temperatura no se alcanza, por lo que es necesario que los compuestos pasen más de una vez por los rotores.¹⁶

Las paredes de la cámara, los rotores, el pistón y la compuerta de descarga cuentan con un sistema de refrigeración que elimina el calor generado durante el proceso de mezclado.¹⁷

¹⁶ DICK, John S. Rubber Technology. Compounding and testing for performance. Munich: Hanser.2001, p.18.

¹⁷ ROYO, J. Manual de Tecnología del caucho. 2 ed. 1984. p. 209.

La máquina contiene un mezclador interno que tiene dos rotores que giran en sentidos inversos en el interior de una cámara cerrada, con sección transversal en forma de ocho. La cámara tiene una abertura en la parte central superior para introducir el caucho y los demás componentes de la mezcla a través de una tolva de carga; cuando ya se han introducido todos los elementos, la cámara se cierra por la acción de un pistón neumático. Las paredes de la cámara, los rotores, el pistón y la compuerta de descarga cuentan con un sistema de refrigeración que elimina el calor generado durante el proceso de mezclado.¹⁸

Figura 4. Mezclador interno modelo YKI-75

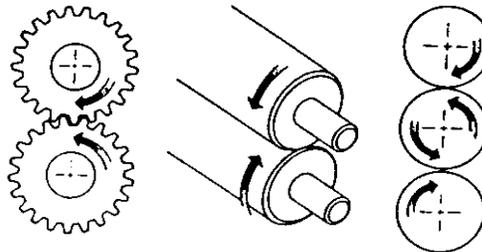


Fuente: GOLDSRING ENTERPRICE,INC.
Products, YKI-75 intensive mixer.Disponible en
<http://www.goldspring.com.tw/product_show.php?twID=20> imagen 06 de julio de 2017

1.3.2 Mezclador externo o de cilindros. La máquina consta de dos cilindros de fundición en paralelo que giran en sentido opuesto y convergente hacia el espacio existente entre ellos como lo muestra la figura 5.

¹⁸ Ibid., p. 209.

Figura 5. Cilindros en paralelo de mezclador externo

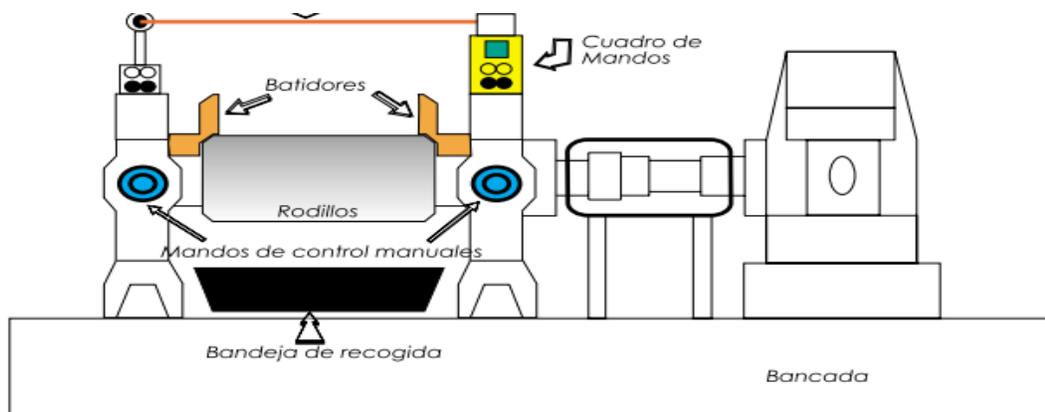


Fuente: UNITED STATES DEPARTMENT OF LABOR. Chapter 1: Basics of Machine Safeguarding. Washington DC 2010.

El cilindro posterior está en posición fija y gira a una velocidad mucho mayor a la del cilindro delantero, éste último que a su vez se desplaza en el plano de los ejes.¹⁹ La diferencia de estas velocidades se llama radio de ficción.

Para permitir la evacuación del calor producido durante el mezclado, ambos cilindros se refrigeran mediante la introducción de agua en un tubo metálico dispuesto en la cavidad interior de cada uno.

Figura 6. Mezclador externo o de cilindros. Vista general de la máquina y zonas de operación

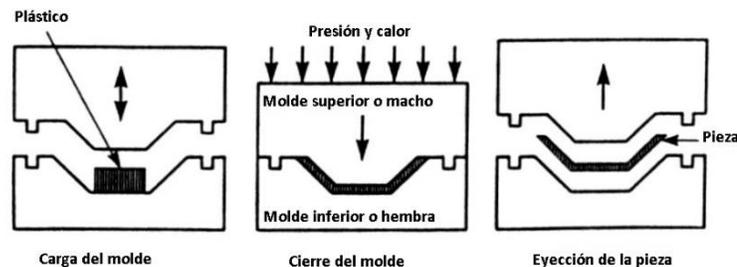


Fuente: FERNANDEZ PULIDO, Efrén. Estudio de seguridad en máquinas cilindros mezcladores de caucho. Disponible en <https://www.ibermutuamur.es/wp-content/uploads/2015/03/Bip24_Seguridad_Lab.pdf>imagen 19 de enero 2017.

¹⁹ Ibid., p.197.

1.3.3 Moldeo por compresión. Este proceso de transformación se coloca el caucho directamente en un molde metálico que se calienta hasta llevar el material a temperatura de vulcanización y con ello el polímero se vuelve más firme, mediante la reticulación de sus cadenas.

Figura 7. Moldeo por compresión



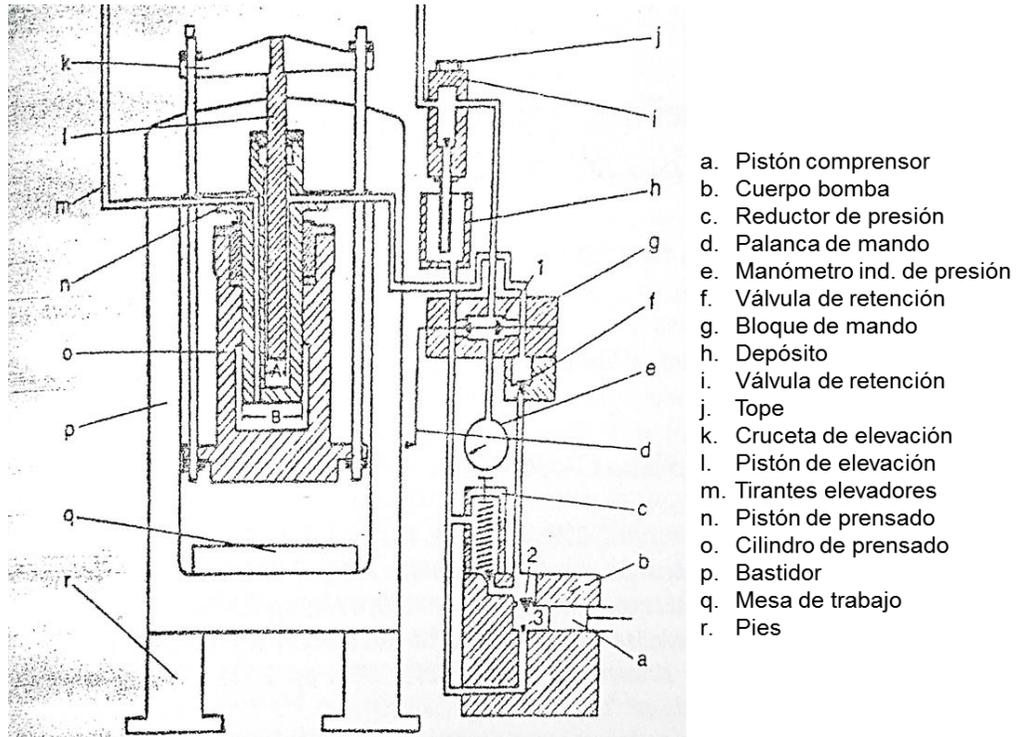
Fuente: Tecnología de los plásticos. Moldeo por compresión. Disponible en <http://publicaciones.ua.es/publica/ficha.aspx?fndCod=LI9788497172325> > 3 de octubre de 2011.

En el proceso se utilizan prensas hidráulicas para comprimir el elastómero contra el molde. Ésta consta de un plato superior que se encuentra fijo al armazón y un plato inferior móvil que asciende con la ayuda de un pistón. Los platos empleados sirven para sostener los moldes y para calentarlos a la temperatura de vulcanización; dichos platos son de acero templado, otros componentes de la prensa como la bancada y el cabezal son de fundición, los moldes son de acero inoxidable y el cilindro hidráulico es de acero fundido.

El medio de calentamiento manejado para los platos consta de un sistema de circulación de vapor por canales en zig-zag, los cuales a su vez disponen de purgadores para eliminar el vapor condensado y por consiguiente cualquier posible obstrucción. El caudal del vapor se regula mediante una sencilla llave manual, de acuerdo con la indicación de un manómetro²⁰.

²⁰ Ibid., p.228.

Figura 8. Partes de las prensas hidráulicas



Fuente: ROYO, Joaquín. Manual de Tecnología del caucho. 2 ed. 1984. p. 229.

1.4 METODOLOGÍA

En el proceso de fabricación de las suelas en Croydon Colombia S.A. se llevan a cabo varias etapas para la generación y preparación de la mezcla de caucho, las cuales principalmente se dividen en plastificación, mezclado y vaciado.

1.4.1 Masticación. Éste proceso es la primera operación en la preparación de la mezcla a base de caucho y lo que busca es el rompimiento de enlaces químicos de las macromoléculas del caucho por medio de elevadas fuerzas de cizallamiento, permitiendo que el caucho reduzca su elevada viscosidad, para así mejorar la incorporación, dispersión y homogenización de los demás ingredientes de la mezcla.

1.4.2 Mezclado. El mezclado de todos los componentes para obtener lo que genéricamente se conoce como “mezcla de caucho” es una condición no menos importante que la selección de la fórmula adecuada; la preparación de una mezcla de caucho consiste en tres operaciones²¹:

²¹ Ibid., p.204.

- Incorporación
- Dispersión
- Homogeneización

1.4.2.1 Incorporación, dispersión y homogeneización. La fase de incorporación consiste en introducir los ingredientes sólidos o líquidos en el caucho, comenzando por los ingredientes que se emplean en menor cantidad, como los antioxidantes, para luego agregar diluyentes, cargas de relleno, lubricantes, pigmentos y por último el agente vulcanizador.

En la dispersión se aumenta al máximo posible la superficie de contacto entre los polvos y el caucho debido a la rotura de los aglomerados macroscópicos, y para concretar la homogeneización se realiza una operación de corte de la banda.

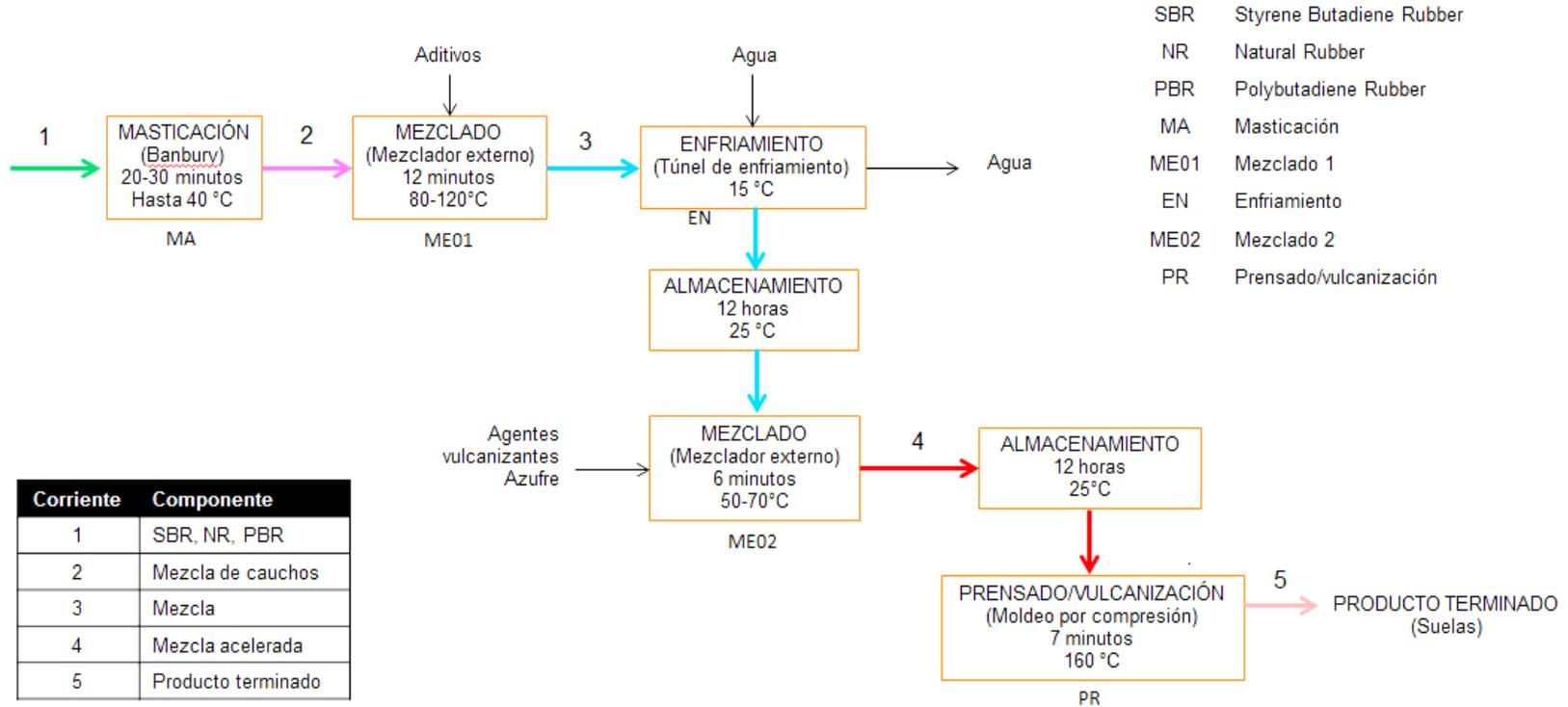
1.4.3 Vaciado. El vaciado de la mezcla se realiza, sobre un mezclador de cilindros, cuya misión principal es completar el proceso de homogeneización y enfriar la mezcla para evitar posibles prevulcanizaciones; luego se almacena la mezcla laminada según el espesor deseado.²²

1.5 PROCESO DE FABRICACIÓN DE SUELAS DE CAUCHO

En los numerales anteriores se describieron de manera general las partes involucradas en el proceso de fabricación de las suelas de caucho en Croydon Colombia S.A., como lo son las materias primas, la maquinaria y los métodos para producir las suelas, teniendo en cuenta un modo de operación continuo trabajando las 24 horas del día. En la figura 9 se presenta un diagrama de bloques que resume el paso a paso de la producción de suelas dentro de la empresa; el diagrama incluye tiempos y maquinaria de las operaciones.

²² Ibid., p.214.

Figura 9. Diagrama de bloques para la fabricación de suelas de caucho en Croydon Colombia S.A.



Con base en el diagrama del proceso de fabricación, en la tabla 1 se presenta el respectivo balance de materia, donde se asume que no existe pérdida de material en las operaciones involucradas.

Tabla 1. Balance de materia del proceso de fabricación de suelas

Balance de materia				
Equipo	Entrada	kg/h	Salida	kg/h
MA	SBR	30	Mezcla de cauchos	154
	NR	32		
	PBR	92		
ME01	Mezcla de cauchos	154	Mezcla	396,74
	Aditivos	242,74		
EN	Mezcla	396,74	Mezcla	396,74
	Agua	150	Agua	150
ME02	Mezcla	396,74	Mezcla acelerada	421,14
	Agentes vulcanizantes	10,4		
	Azufre	14		
PR	Mezcla acelerada	421,14	Producto terminado	421,14

2. DIAGNÓSTICO

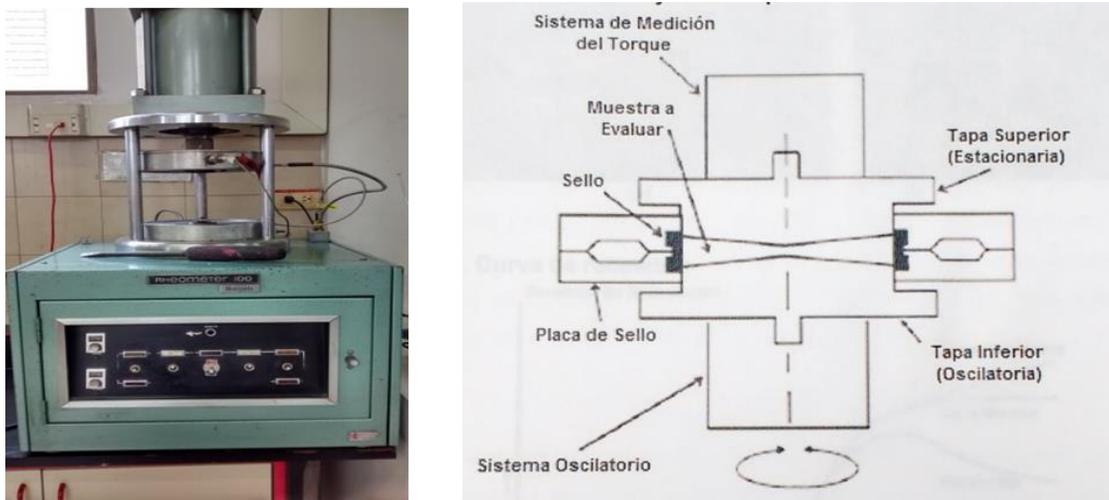
En éste capítulo se presentan dos partes, la primera describe los métodos de ensayo utilizados por Croydon Colombia S.A. para la evaluación de las propiedades mecánicas de las suelas, y la segunda parte, muestra un diagnóstico del estado de éstas propiedades según los resultados obtenidos de las pruebas realizadas en el mes de Febrero del año en curso.

2.1 MÉTODOS DE ENSAYO

Los ensayos y pruebas de laboratorio permiten evaluar el comportamiento de las piezas de caucho, especialmente de las propiedades mecánicas de la suela de caucho vulcanizado; a continuación se describen aquellos que se ejecutan en Croydon Colombia S.A.

2.1.1 Reometría de vulcanización. Éste tipo de prueba se lleva a cabo en un reómetro como el que se observa en la figura 10, que simula el vulcanizado de una muestra de caucho y que proporciona por medio de un software una gráfica de torque contra tiempo.

Figura 10. Reómetro Monsanto

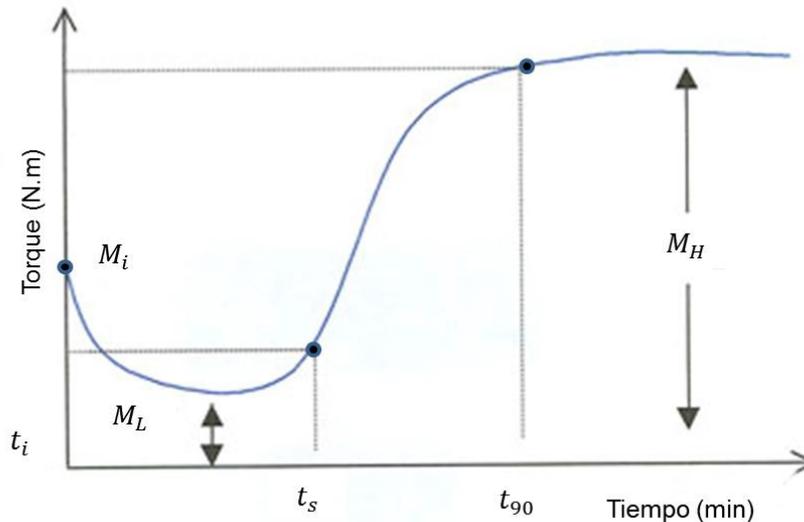


Fuente: Mark, James E y Erman, Burak. The science and technology of rubber

La reometría se efectúa introduciendo una muestra de caucho (probeta) entre las placas del equipo que previamente son acondicionadas a una temperatura de 150°C; una vez introducida la muestra, por medio de una fuerza oscilante se ejerce un torque a medida que el caucho vulcaniza, durante éste proceso el caucho aumenta su viscosidad resistiéndose así al torque ejercido por el disco oscilante; simultáneamente, a través del software que sigue el proceso de vulcanización se obtiene una curva de cura como la de la figura 11, en donde:

- Entre el tiempo inicial t_i y el tiempo t_s el caucho se comporta de forma termoplástica y reduce su viscosidad.
- Entre el tiempo t_s y t_{90} se desarrolla el proceso de reticulación.
- En t_{90} sucede la vulcanización total del caucho, estableciéndose así el tiempo de vulcanización.

Figura 11. Curva Reométrica



Fuente: Morato Gomes, Manuel. Introdução à Vulcanização. Disponible en <http://www.rubberpedia.com/vulcanizacao.php>. imagen 27 de junio 2017.

2.1.2 Resistencia a la abrasión. Esta prueba describe la capacidad del caucho para resistir una acción mecánica como el frotamiento o la fricción, para evitar la pérdida del material de su superficie.

La prueba se realiza bajo los parámetros de la NTC 4811²³ (Caucho. Determinación de la Resistencia a la Abrasión del Caucho y Elastómeros), según la cual se emplea una probeta cilíndrica de 16 mm de diámetro y de mínimo 6 mm de espesor. El equipo usado en el ensayo es el Abrasímetro Zwick 6102 que se muestra en la figura 12 y 13, éste consta principalmente de un portamuestra y un cilindro giratorio.

²³ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros. NTC 4811. Bogotá, 2000-06-21.

El portamuestra se desplaza 40 cm de forma longitudinal y va situado en un brazo articulado que gira alrededor de un eje; el desplazamiento lateral es aprox. 4,2 mm por cada revolución del cilindro, de tal forma que la probeta solo se desplaza cuatro veces en la misma área de la tela abrasiva. La masa nominal del brazo articulado y el portamuestra ejerce una fuerza de 10 N sobre la probeta.

El cilindro giratorio está cubierto de una tela abrasiva hecha de corindón y la frecuencia de rotación del cilindro es de $(40 \text{ min})^{-1}$.

Los resultados de la prueba deben ser de máximo 170 mm^3 según la NTMD-0090-A4 y para calcularlos se sigue la ecuación 1, estipulada por la NTC 4811.

Ecuación 1. Ecuación de abrasión

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

Donde,

A en mm^3

Δm en mg

ρ en g/cm^3

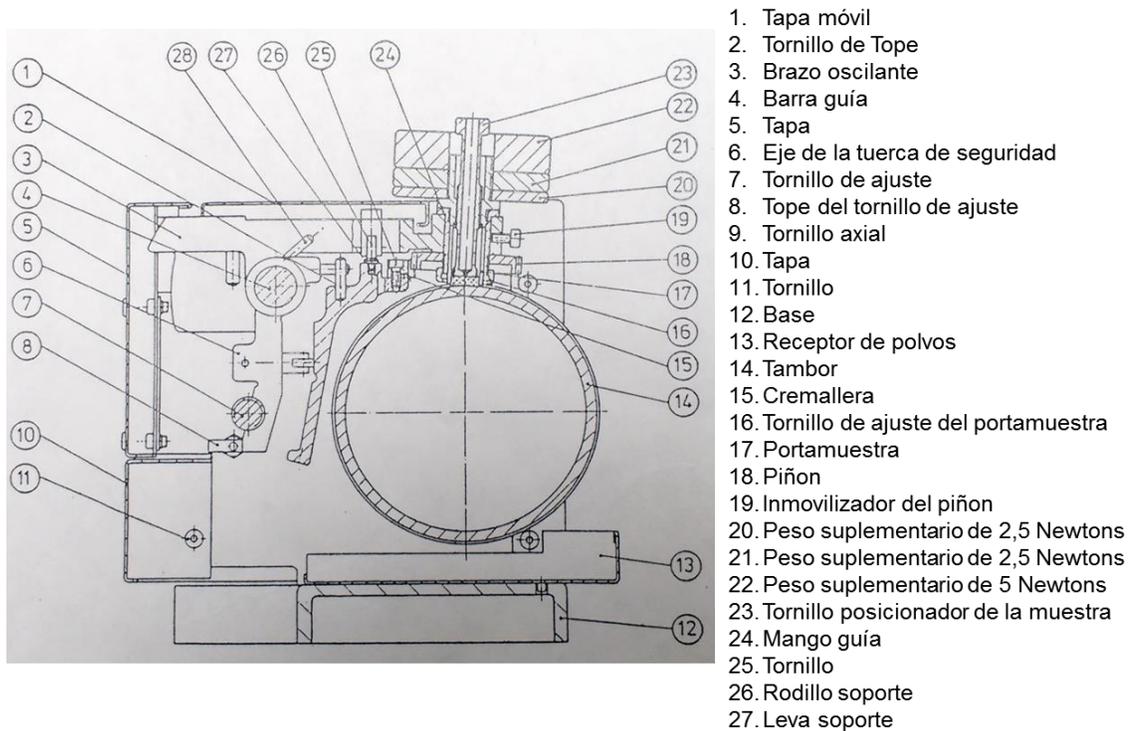
S en mg

S_0 es 200 mg

Figura 12. Abrasímetro de suelas Zwick 6102



Figura 13. Partes del Abrasímetro de suelas Zwick 6102



Fuente: CROYDON COLOMBIA S.A.

2.1.3 Densidad. La realización de éste tipo de ensayo en Croydon Colombia S.A. se rige por medio de un protocolo interno basado en el principio de Arquímedes, debido a su practicidad al momento de realizar la medición.

El principio de Arquímedes establece básicamente que cualquier cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje hacia arriba, igual al peso del fluido desplazado; bajo este principio, en Croydon Colombia S.A. se preparan diferentes soluciones de cloruro de Zinc y agua destilada, con el fin de hallar la densidad del caucho producido para el proceso de fabricación de las suelas, dichas soluciones tienen densidades entre 1,02 y 1,60 g/ml. Una vez preparadas las soluciones se procede a determinar la densidad del compuesto de caucho:

1. Cortar una muestra del compuesto de caucho de aprox. 5 x 5 mm.
2. Dejar caer la muestra en cada una de las soluciones de cloruro de zinc, iniciando desde la solución con menor densidad hasta que la muestra flote en alguna de las mismas, teniendo en cuenta el secado de dicha probeta antes de ser sumergida en otra solución.
3. Registrar el valor de la densidad de la solución de cloruro de Zinc en la que la muestra haya flotado; éste valor corresponde a la densidad del compuesto analizado.

2.1.4 Resistencia a la flexión. El ensayo permite conocer el esfuerzo máximo requerido para que el caucho sufra una rotura debido al sometimiento a una deformación cíclica.

Para la determinación de esta propiedad en las suelas de caucho, se utiliza un Flexómetro Ross STM 141 como el que se muestra en la figura 14, el cual permite el doblamiento continuo de la probeta de caucho, mostrando el daño del material en la medición de ciclos cumplidos por minuto; la prueba también evalúa la resistencia del caucho a la oxidación.

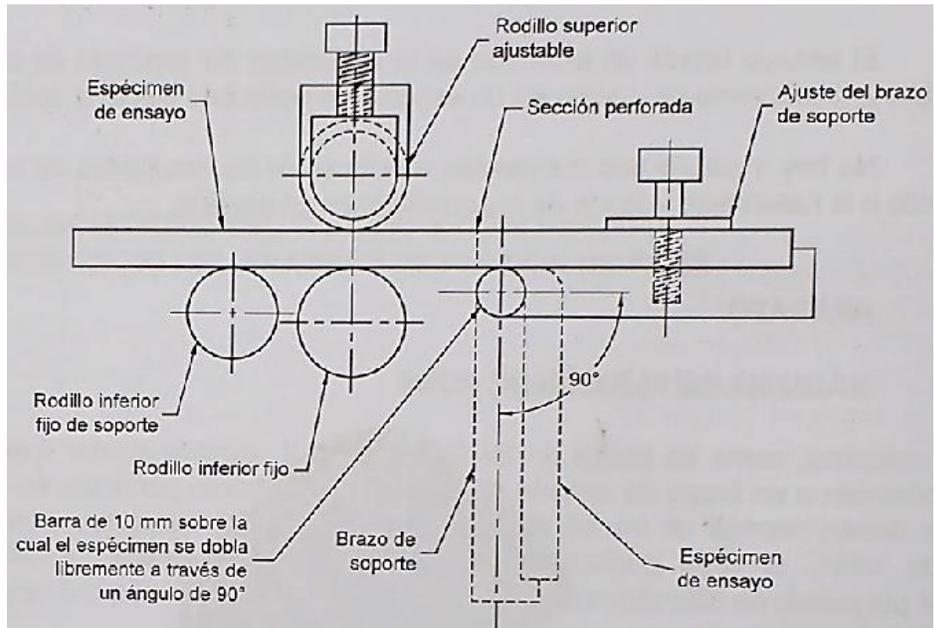
Figura 14. Flexómetro Ross STM 141



La prueba se realiza según los parámetros de la NTC 632²⁴ (Medición del Deterioro del Caucho y Crecimiento del Corte por Medio del Aparato de Flexión de Ross), para la cual se utiliza una probeta rectangular de 15 cm de longitud, 2.54 cm de ancho y 6 mm de espesor, con una perforación en el de centro de 2.5 mm. El flexómetro como se observa en la figura 15, permite sujetar firmemente un extremo de la probeta a uno de los brazos del soporte mientras que el extremo perforado es colocado entre dos rodillos que permiten un movimiento de doblado. El área perforada de la probeta se dobla sobre una barra de 10 mm de diámetro a través de un ángulo de 90°, durante cada ciclo.

²⁴ 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 (primera actualización). Bogotá, 1996.

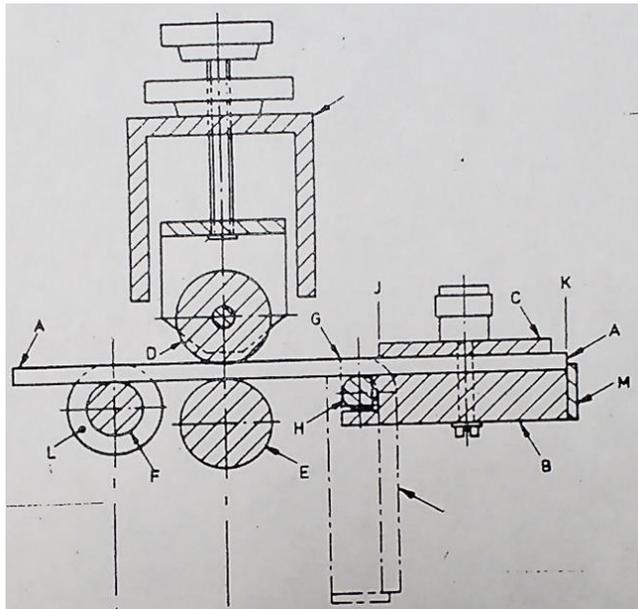
Figura 15. Soporte de la probeta en el flexómetro Ross STM 141



Fuente: 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 (primera actualización). Bogotá, 1996.

Previo al ensayo la probeta debe pasar por un proceso de envejecimiento durante 24 horas a 100°C de acuerdo con la norma ASTM D 573 antes de ser sometida al ensayo de flexión. El ensayo registra el número ciclos mediante un contador y debe cumplir con 200.000 ciclos y el máximo incremento del corte inicial debe ser de 15 mm.

Figura 16. Partes del Flexómetro Ross



- A. Probeta
- B. Brazo de flexión
- C. Plato de presión
- D. Rodillo guía superior ajustable
- E. Rodillo guía inferior
- F. Rodillo guía posterior
- G. Perforadora de probetas
- H. Mandril
- I. Plato
- J. Extremo del plato C
- K. Posición del extremo de la probeta
- L. Anillo posicionador para probetas en el rodillo F
- M. Tope

Fuente: CROYDON COLOMBIA S.A.

2.2 RESULTADOS DEL DIAGNÓSTICO

Basados en los métodos de ensayo descritos en la sección 2.1, Croydon Colombia S.A. realiza un control de calidad de las suelas de caucho para cada etapa productiva. Para el caso puntual, se emplearon en el diagnóstico los resultados obtenidos durante el mes de febrero del año en curso, conociendo así, el estado actual de las propiedades mecánicas de las suelas para lograr una comparación acertada con los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo.

En la tabla 2 se presentan los datos del diagnóstico realizado para las propiedades mecánicas de abrasión y flexión de las suelas de caucho fabricadas según la formulación presentada en el cuadro 4.

Tabla 2. Resultados del diagnóstico

N° Carga	Abrasión (mm ³)	Cumple / No cumple la norma (máx. 170 mm ³)	Flexión (kciclos)	Cumple / No cumple la norma (mín. 200 kciclos)
1	156	Cumple	203	Cumple
6	127	Cumple	199	No cumple
12	152	Cumple	201	Cumple

Fuente: CROYDON COLOMBIA S.A.

En el mes de Febrero del año en curso se realizaron doce cargas, donde cada una de ellas consta de 127,99 kg, de acuerdo a la formulación del cuadro 4, de las cuales a tres se les evaluaron las propiedades mecánicas; las cargas evaluadas fueron la primera, la del medio y la última del proceso, debido a que cada etapa de producción de la mezcla se encuentra estandarizada, lo que supone una variación mínima en los resultados de las pruebas.

Con base en los resultados del diagnóstico, estipulados en la tabla 2, se pudo observar que todas las cargas cumplieron con el valor de abrasión establecido en la NTMD-0090-A4, al presentar valores inferiores a 170 mm³; sin embargo, en la flexión, las cargas 1 y 12 cumplieron con la exigencia pero con valores muy cercanos al límite del requerimiento y la carga 6 no cumplió con los 200 kciclos mínimos exigidos por la misma norma. El no cumplimiento de una de las pruebas, como es la prueba de flexión en la carga 6, genera en un principio incertidumbre con respecto a la efectividad de las concentraciones de los antidegradantes utilizados en el proceso de fabricación de las suelas de caucho, y como segunda instancia genera el riesgo de perder importantes negociaciones.

Los resultados obtenidos centran el problema principal en el ensayo de flexión, debido a que en su totalidad se puede concluir que están en el límite de cumplir con los 200 kciclos exigidos por la normatividad.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se realiza la selección de el o los antidegradantes que mejoran las propiedades mecánicas de las suelas de caucho por medio de la ejecución de varias etapas, iniciando con una pre-experimentación para evaluar el efecto individual de los antidegradantes y para establecer por medio de sus resultados, los niveles a usar en el diseño experimental, en donde se evalúa el efecto de combinar los distintos antidegradantes.

3.1 PRE-EXPERIMENTACIÓN

Bajo un desarrollo experimental, se realiza una pre-experimentación, con la finalidad de conocer el comportamiento de cada antidegradante a diferentes concentraciones en la prueba de flexión. Dichos resultados permitieron un inicio a la experimentación y específicamente a su diseño; posteriormente se realizó un análisis de dichos datos.

3.1.1 Metodología. En el proceso, se evaluaron cuatro antidegradantes: ceras parafínicas, fenoles estirenados y, productos de la reacción butilada del p-cresol y el dicitropentadieno, compuestos disponibles a nivel nacional y que para CROYDON COLOMBIA S.A. representan financieramente una mayor economía respecto al costo de éstos en el mercado.

La dosificación de los antidegradantes fue la única que se modificó dentro de la formulación de caucho ya establecida por la empresa (cuadro 4), para la cual se usaron los rangos estipulados en las fichas técnicas de los productos, otorgadas por sus proveedores, y según la revisión bibliográfica. El rango para cada antidegradante se puede observar en la tabla 3, en dicha tabla también se puede notar que los antidegradantes denominados como A y D tienen el mismo origen químico, sin embargo las fuentes que los producen industrialmente son distintas, radicando de allí las diferencias entre éstos.

Tabla 3. Rangos de dosificación para cada antidegradante

Antidegradante	Origen	Rango de phr
A	Productos de la reacción butilada del p-cresol y el dicitlopentadieno (Proveedor 1)	0,3 – 0,7
B	Fenol estirenado	0,5 – 3,0
C	Ceras parafínicas	1 – 4
D	Productos de la reacción butilada del p-cresol y el dicitlopentadieno (Proveedor 2)	0,5 – 1,5

Fuente: KUMANOX 5010L, technical information. Kumho petrochemical. Seúl, Corea. Antilux 654. RheinChemie additives. Mannheim, Alemania. 12 noviembre de 2012. IONOL LC polymer. Rasching Ludwingshafen, Alemania. 18 de Agosto de 2008.

Con base en los rangos de la tabla 3, se determinó que el mejor intervalo para manejar los cuatro antidegradantes está entre 0,5 y 3,0 phr, debido a que éste se encuentra dentro del normalmente utilizado para éste tipo de sustancias que según Mandelbaum²⁵ es entre 0,5 y 4,0 phr. En la pre-experimentación el intervalo se varió en 0,5, con el fin de observar el efecto de las concentraciones bajas y altas de los antidegradantes sobre las propiedades mecánicas de la pieza de caucho.

3.1.1.1 Preparación de la mezcla. El proceso de mezclado se realizó en un molino como el que se muestra en la figura 17, el cual está compuesto por dos cilindros paralelos que giran en sentidos opuestos.

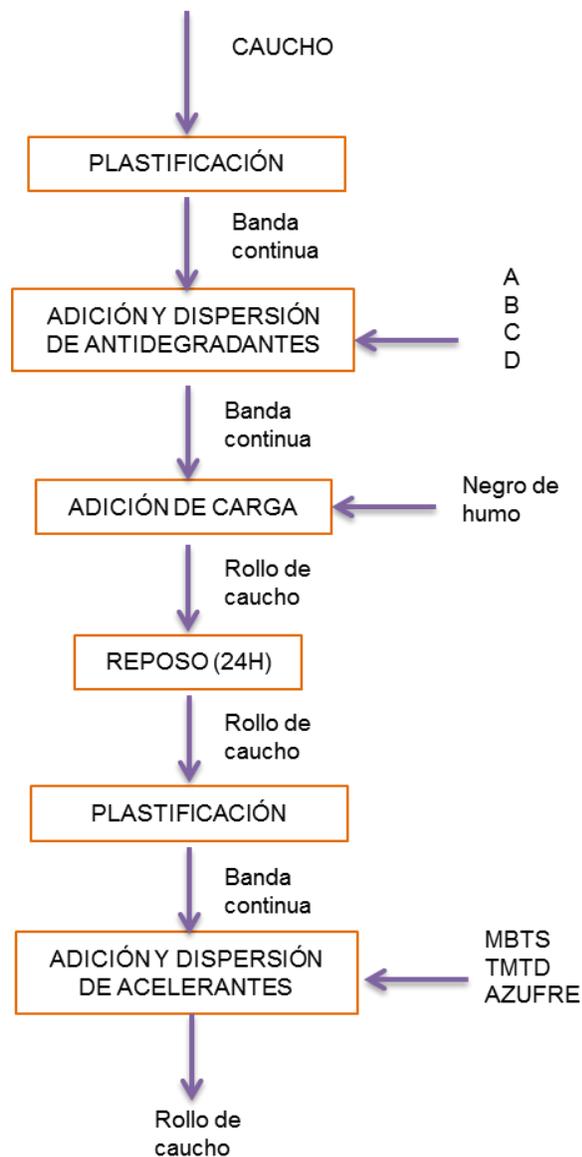
Figura 17. Molino de laboratorio Syx Footwear



²⁵ MANDELBAUM, J. “Envejecimiento de artículos de caucho” disponible en: <http://www.jorgemandelbaum.com/envejecimiento-de-articulos-de-caucho/> , recuperado: 10 de marzo de 2017

Durante el proceso de mezclado se tuvo que prestar atención a la temperatura debido a que ésta depende tanto de los componentes utilizados, como del equipo, ya que la fricción entre los rodillos y el caucho genera un incremento de dicha variable. Para controlar el incremento de la temperatura fue necesario implementar tiempos de reposo para el compuesto de 20 min y hacer uso del sistema de enfriamiento del equipo, lo anterior con el objetivo de evitar pre vulcanizaciones. El protocolo seguido para obtener la mezcla de caucho con la concentración correspondiente de cada antidegradante se presenta en la figura 18 y posteriormente de forma detallada.

Figura 18. Diagrama del proceso de mezclado



1. Obligar a pasar el caucho entre los cilindros del mezclador para iniciar el proceso de plastificación y lograr una banda continua.
2. Cuando se genera la banda continua, sin burbujas, ni agujeros, se procede con la adición lenta del antidegradante previamente pesado según la concentración a evaluar.
3. Luego de la correcta incorporación de los antidegradantes en el caucho, se adiciona la carga (negro de humo) para darle a la mezcla una tonalidad oscura.
4. Cortar transversalmente la banda por un extremo hasta alcanzar 2/3 de la anchura de la misma, simultáneamente el trozo cortado se obliga a pasar entre los cilindros en sentido opuesto al corte, con el fin de dispersar correctamente los ingredientes. Éste paso se repite entre 5 y 6 veces.
5. Retirar la carga de caucho en forma de rollo del molino y se dejar reposar durante 12 horas, esto último con el objetivo de permitir que los aditivos reaccionaran correctamente con el caucho.
6. Se repite el primer paso y se añaden los acelerantes de vulcanización (MBTS, TMTD y azufre).
7. Repetir paso 4.
6. Retirar la carga del mezclador en forma de rollo.

3.1.1.2 Estimación del tiempo de vulcanización. Con la finalidad de conocer el tiempo de vulcanización de las cargas, a cada una se le realizó una reometría, mostrando los resultados expuestos en el Anexo B. La tabla 4 muestra el tiempo necesario para que vulcanizara el caucho según el antidegradante y la concentración usada.

La estimación del tiempo de vulcanización fue importante debido a que se pudieron reducir tiempos de proceso para la obtención de las probetas utilizadas en los ensayos de abrasión y flexión, en las prensas de vulcanización. Cabe resaltar que la estimación de la incertidumbre en las mediciones es de +-1 min aprox.

Adicionalmente dichos valores garantizaron que la vulcanización se ejecutara completamente y que no se prolongara hasta alcanzar una etapa de reversión, donde el caucho pierde su elasticidad tornándose quebradizo y poco útil para el fin necesario.

Tabla 4. Tiempos de vulcanización

Antidegradante	Concentración (phr)	Tiempo de vulcanización (min.)
A	0,5	10
	1	9
	1,5	8
	2	8
	2,5	8
	3	8
B	0,5	9
	1	9
	1,5	9
	2	9
	2,5	9
	3	9
C	0,5	8
	1	8
	1,5	8
	2	7
	2,5	8
	3	8
D	0,5	9
	1	9
	1,5	8
	2	9
	2,5	9
	3	8

3.1.2 Evaluación de propiedades mecánicas. Con la estimación de los tiempos de vulcanización, se procedió a la evaluación de las propiedades mecánicas de abrasión y flexión, mediante el uso de las probetas respectivas según cada concentración de antidegradante.

3.1.2.1 Resistencia a la abrasión. Para la aplicación del método de abrasión se utilizaron dos probetas con las especificaciones descritas en el capítulo anterior, con el fin de generar una réplica para cada concentración de antidegradante.

En las tablas 5, 6, 7 y 8 se pueden observar los datos obtenidos del ensayo de abrasión que se rige según la ecuación 1, en la cual se tuvo en cuenta que el

grado de abrasión real del patrón fue 0,2004 mg, y donde la densidad fue de 1,08 la cual se halló de acuerdo a lo descrito en el capítulo anterior.

Tabla 5. Abrasión para el antidegradante A

Cantidad (phr)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasión (mm ³)	Promedio	Error
0,5	1,6634	1,5465	108,0247	108,7640	± 0,7393
	1,6913	1,5728	109,5032		
1	1,7001	1,5722	118,1895	114,7243	± 3,4652
	1,705	1,5846	111,2590		
1,5	1,695	1,5758	110,1501	110,3349	± 0,1848
	1,7447	1,6251	110,5197		
2	1,7116	1,5853	116,7110	117,5427	± 0,8317
	1,7009	1,5728	118,3744		
2,5	1,6844	1,5466	127,3379	127,2917	± 0,0462
	1,6289	1,4912	127,2455		
3	1,7524	1,6121	129,6481	129,0013	± 0,6468
	1,7052	1,5663	128,3544		

Tabla 6. Abrasión para el antidegradante B

Cantidad (phr)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasión (mm ³)	Promedio	Error
0,5	1,6978	1,5633	124,2885	118,1433	± 6,1452
	1,685	1,5638	111,9982		
1	1,7042	1,5795	115,2325	114,8629	± 0,3696
	1,7255	1,6016	114,4932		
1,5	1,7176	1,5946	113,6616	112,6913	± 0,9703
	1,7275	1,6066	111,7210		
2	1,673	1,5484	115,1401	114,0312	± 1,1089
	1,7618	1,6396	112,9223		
2,5	1,7006	1,5692	121,4238	120,8694	± 0,5544
	1,7027	1,5725	120,3149		
3	1,7633	1,6383	115,5097	117,6813	± 2,1716
	1,7147	1,585	119,8529		

Tabla 7. Abrasión para el antidegradante C

Cantidad (phr)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasión (mm ³)	Promedio	Error
0,5	1,6719	1,5567	106,4538	105,8531	± 0,6007
	1,6628	1,5489	105,2525		
1	1,6917	1,5812	102,1106	102,4340	± 0,3234
	1,6743	1,5631	102,7574		
1,5	1,6634	1,5462	108,3019	108,7640	± 0,4621
	1,6808	1,5626	109,2260		
2	1,6709	1,5568	105,4373	106,1765	± 0,7392
	1,6607	1,545	106,9158		
2,5	1,6678	1,5504	108,4867	107,1006	± 1,3861
	1,6684	1,554	105,7145		
3	1,6604	1,5443	107,2854	107,0544	± 0,231
	1,6656	1,5500	106,8234		

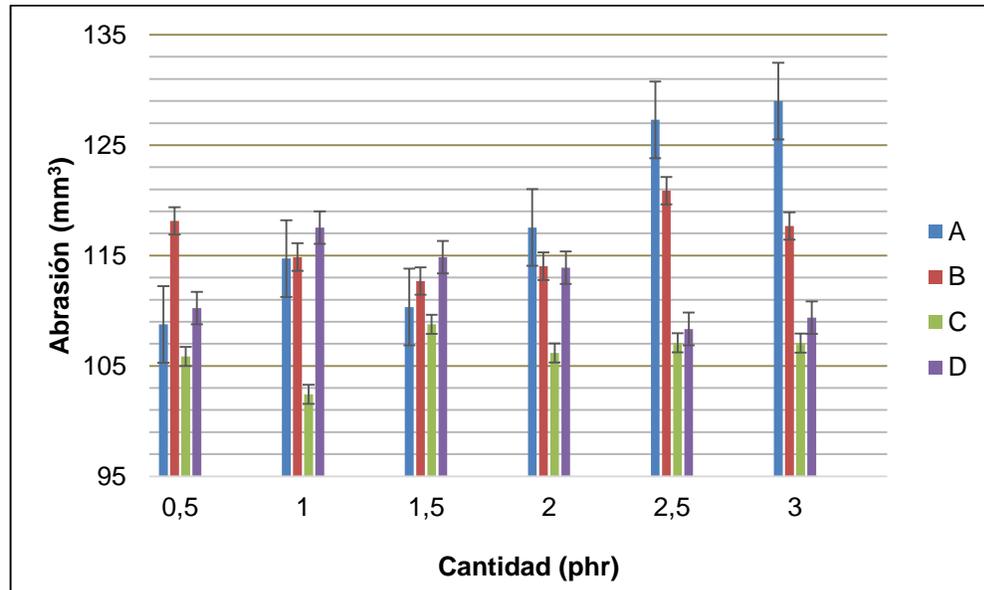
Tabla 8. Abrasión para el antidegradante D

Cantidad (phr)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasión (mm ³)	Promedio	Error
0,5	1,7477	1,6284	110,2425	110,2425	± 0
	1,8393	1,72	110,2425		
1	1,6808	1,5563	115,0477	117,5427	± 2,495
	1,7072	1,5773	120,0377		
1,5	1,6821	1,5615	111,4438	114,8629	± 3,4191
	1,6884	1,5604	118,2820		
2	1,6844	1,5611	113,9388	113,8926	± 0,0462
	1,6994	1,5762	113,8464		
2,5	1,7071	1,5886	109,5032	108,3481	± 1,1551
	1,7568	1,6408	107,1930		
3	1,6946	1,5758	109,7804	109,3646	± 0,4158
	1,7209	1,603	108,9488		

Con los resultados del ensayo se pudo evidenciar que en el antidegradante A, al aumentar la concentración en phr, la resistencia a la abrasión disminuye y para los antidegradantes B, C y D no existe una relación entre el aumento de la concentración y la resistencia a la abrasión, presentándose así datos atípicos. Con base en dicho comportamiento, se recomienda en nuevos estudios para ésta prueba mecánica, disgregar más el rango para la dosificación de los antidegradantes.

Dados los resultados del ensayo de abrasión, en la gráfica 1 se muestra la comparación entre los diferentes antidegradantes.

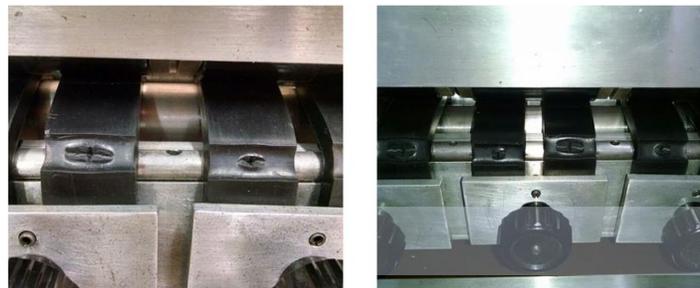
Gráfica 1. Prueba de abrasión comparación de antidegradantes



3.1.2.2 Resistencia a la flexión. En la prueba de flexión al igual que en la abrasión, se realizaron dos probetas para las diferentes dosificaciones de antidegradante.

Para la realización del ensayo cada probeta se acondicionó y preparó según lo estipulado en la NTC 632.²⁶ En la figura 19 se evidencia el grado de rotura que sufrieron algunas de las probetas utilizadas para el ensayo y en la tabla 9, 10, 11 y 12 se presentan los datos obtenidos del ensayo, en kiclos para cada antidegradante.

Figura 19. Rotura del material



²⁶ 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 (primera actualización). Bogotá, 1996.

Tabla 9. Flexión para el antidegradante A

Cantidad (phr)	Flexión (kciclos)	Error
0,5	80	$\pm 0,0126$
	78	
1	64	$\pm 0,0154$
	66	
1,5	122	$\pm 0,0166$
	118	
2	63	$\pm 0,0301$
	67	
2,5	130	$\pm 0,037$
	140	
3	139	$\pm 0,0071$
	141	

Tabla 10. Flexión para el antidegradante B

Cantidad (phr)	Flexión (kciclos)	Error
0,5	59	$\pm 0,0167$
	61	
1	120	$\pm 0,04$
	130	
1,5	89	$\pm 0,0111$
	91	
2	55	$\pm 0,0833$
	65	
2,5	61	$\pm 0,0167$
	59	
3	38	$\pm 0,05$
	42	

Tabla 11. Flexión para el antidegradante C

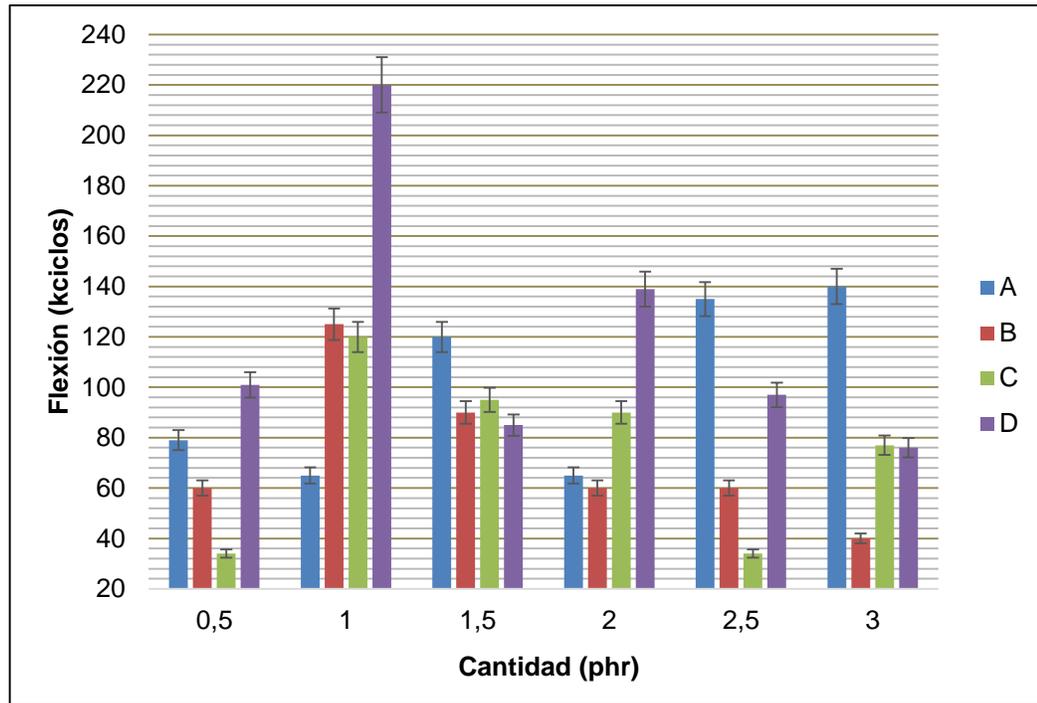
Cantidad (phr)	Flexión (kciclos)	Error
0,5	36	± 0,0588
	32	
1	119	± 0,0083
	121	
1,5	92	± 0,0316
	98	
2	80	± 0,1111
	100	
2,5	32	± 0,0588
	36	
3	71	± 0,0779
	83	

Tabla 12. Flexión para el antidegradante D

Cantidad (phr)	Flexión (kciclos)	Error
0,5	90	± 0,1089
	112	
1	219	± 0,0045
	221	
1,5	90	± 0,0588
	80	
2	138	± 0,0072
	140	
2,5	92	± 0,0515
	102	
3	71	± 0,0658
	81	

La gráfica 2 representa la comparación de los antidegradantes y su debido rendimiento en la prueba de flexión.

Gráfica 2. Prueba de flexión comparación de antidegradantes



3.1.3 Análisis de datos. Debido a que la resistencia a la flexión es la propiedad mecánica que se encuentra en el límite de cumplir con los 200 kciclos exigidos por la normatividad y, adicionalmente como se evidencia en los resultados de la pre-experimentación incumple totalmente el requerimiento, es la propiedad principal a analizar. Para el análisis de los datos obtenidos se realizó un ANOVA, además se hallaron las medias de los datos para ser utilizados en el desarrollo del diseño experimental.

3.1.3.1 Análisis de varianza. Éste método permite realizar la comparación de dos o más medias muestrales diferentes para realizar una correcta prueba estadística aunque se pueden realizar análisis de varios factores, en este caso se analizó la influencia del factor (dosificación de antidegradante) sobre la variable respuesta, es decir, la resistencia a la flexión.

En la pre-experimentación se evaluó el comportamiento de seis niveles y dos repeticiones de la prueba, por lo tanto el ANOVA permite el planteamiento de las siguientes hipótesis con respecto a las medias de los niveles de los factores:

$$\text{Hipótesis nula } H_0: y_1 = y_2 = y_3 = y_4 = y_5 = y_6$$

$$\text{Hipótesis } H_1: y_1 \neq y_2 \neq y_3 \neq y_4 \neq y_5 \neq y_6$$

De tal forma, que si la hipótesis nula se aprueba, se deduce que no hay efecto del factor sobre la variable respuesta y si la hipótesis nula se rechaza, se infiere que si hay efecto del factor sobre la variable respuesta.

Las tablas 13, 14, 15 y 16 presentan los análisis de varianza para cada antidegradante, realizados en el software Minitab 17 versión de prueba gratuita. Dentro de dicho análisis, se encuentra el valor estadístico F, el cual pone a prueba la hipótesis de igualdad de medias reflejando el grado de similitud entre las medias que se están evaluando, siendo un punto porcentual de la distribución, valor que compara mediante la lectura de la tabla IV de Montgomery²⁷, sabiendo que en dicha lectura se tienen en cuenta:

$$F_{\alpha}, V_1, V_2$$

Donde,

α Es el nivel de significancia

V_1 Son los grados de libertad entre tratamientos

V_2 Son los grados de libertad dentro de los tratamientos

Generalmente el nivel de significancia más utilizado es de 0,05 dado que indica un riesgo del 5% de concluir que existe una diferencia entre las medias; para la pre-experimentación actual, se utilizó dicho valor. Los grados de libertad entre tratamientos corresponden a $K-1$, donde K es el número de niveles (seis para éste caso), dando como resultado 5; y los grados de libertad dentro de los tratamientos corresponde a $N-K$, donde N es igual al número de experimentaciones para cada antidegradante, el cual es 12 para éste caso, dando seis grados de libertad dentro de tratamientos.

Ahora bien, conociendo los valores respectivos, se realizó la lectura en la tabla IV de Montgomery y el valor obtenido para F fue de 4,39, valor mayor que 1, lo cual representa que las medias muestrales son diferentes.

Tabla 13. ANOVA antidegradante A. Suma de Cuadrados Entre y Dentro de tratamientos; Cuadrados Medios Entre y Dentro de tratamientos

Fuentes de variación	Sumas de cuadrados		Cuadrados medios	
Entre tratamientos	SCE_{TR}	12226,7	CME_{TR}	2445,33
Dentro de tratamientos	SCD_{ER}	72	CMD_{ER}	12
Total	SCT	12298,7	F	203,78

²⁷ MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y Análisis de experimentos. Apéndice: Tabla IV. México, DF. Editorial Limusa S.A, 2004.

Tabla 14. ANOVA antidegradante B. Suma de Cuadrados Entre y Dentro de tratamientos; Cuadrados Medios Entre y Dentro de tratamientos

Fuentes de variación	Sumas de cuadrados		Cuadrados medios	
Entre tratamientos	SCE _{TR}	9175	CME _{TR}	1835
Dentro de tratamientos	SCD _{ER}	114	CMD _{ER}	19
Total	SCT	9289	F	96,58

Tabla 15. ANOVA antidegradante C. Suma de Cuadrados Entre y Dentro de tratamientos; Cuadrados Medios Entre y Dentro de tratamientos

Fuentes de variación	Sumas de cuadrados		Cuadrados medios	
Entre tratamientos	SCE _{TR}	12032	CME _{TR}	2406,40
Dentro de tratamientos	SCD _{ER}	308	CMD _{ER}	51,33
Total	SCT	12340	F	46,88

Tabla 16. ANOVA antidegradante D. Suma de Cuadrados Entre y Dentro de tratamientos; Cuadrados Medios Entre y Dentro de tratamientos

Fuentes de variación	Sumas de cuadrados		Cuadrados medios	
Entre tratamientos	SCE _{TR}	21462,7	CME _{TR}	4292,53
Dentro de tratamientos	SCD _{ER}	396	CMD _{ER}	66
Total	SCT	21858,7	F	65,04

Tabla 17. Resultados de la distribución, valor F

Antidegradante	Valor F (ANOVA)	Acepta / Rechaza H ₀
A	203,78	Rechaza
B	96,58	Rechaza
C	46,88	Rechaza
D	65,04	Rechaza

Como se observa en la tabla 17 los resultados del análisis de varianza para cada antidegradante demostraron finalmente que la distribución de las pruebas fue mayor que la establecida por la bibliografía (4,39), lo cual indica que se rechaza la hipótesis nula, es decir, la dosificación de los antidegradantes afecta la resistencia a la flexión de las suelas de caucho.

3.1.3.2 Medias de la muestra. Los resultados obtenidos en la pre-experimentación para cada antidegradante en presencia de seis niveles y una

réplica, permitieron conocer la influencia de los niveles en la variable respuesta: resistencia a la flexión.

Por medio de la réplica realizada, se decidió hallar la media de los valores relacionados a la prueba mecánica, estimando un valor centrado que permita caracterizar un modelo estadístico.

La tabla 18, muestra los datos relacionados a la media de la prueba de resistencia a la flexión; en tanto, en la tabla 19 se pueden observar las concentraciones de antidegradante que obtuvieron los valores más altos en la prueba, las cuales corresponden a 1,0 y 3,0 phr razón por la cual, estas dos concentraciones son los niveles a tener en cuenta para el siguiente capítulo.

Tabla 18. Medias de los datos de flexión para cada antidegradante

Antidegradante	Cantidad (phr)					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
A	79	65	120	65	135	140
B	60	125	90	60	60	40
C	34	120	95	90	34	77
D	101	220	85	139	97	76

Tabla 19. Concentraciones con las mejores propiedades mecánicas de flexión

Antidegradante	Cantidad (phr)	Flexión (Kciclos)	Cumple/No cumple la norma
A	3,0	140	No cumple
B	1,0	125	No cumple
C	1,0	120	No cumple
D	1,0	220	Cumple

3.2 CONCLUSIONES DE LA PRE-EXPERIMENTACIÓN

- Los datos obtenidos en la pre-experimentación mostraron que en el ensayo de resistencia a la abrasión todas las probetas de cada antidegradante según su dosificación, cumplieron con el requerimiento estipulado por la norma NTMD-0090-A4, en la que los resultados de la prueba deben estar por debajo de 170 mm³.

- En el ensayo de flexión, el antidegradante D con concentración de 1 phr, aprobó el requerimiento de la normatividad, puesto que los resultados fueron superiores a los 200 kciclos exigidos. Dado dicho resultado, fue posible comprobar que uno de los antidegradantes funciona bien de manera individual, sin embargo, y para continuidad a los objetivos del presente trabajo de grado, se hace necesario conocer la existencia posible de un comportamiento sinérgico entre los antidegradantes al ser combinados, es decir, que el efecto de la combinación aumente la protección en comparación con el uso individual.
- Las concentración de 3,0 phr para el antidegradante A y de 1,0 phr para los antidegradantes B, C y D constituyen los niveles utilizados para el planteamiento y desarrollo del diseño experimental, debido a que en la prueba de flexión brindan los resultados más cercanos a los 200 kciclos requeridos, tal como se observa en la tabla 19.

3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Con el fin de darle continuidad a los objetivos del presente trabajo de grado, se hace necesario conocer la existencia posible de un comportamiento sinérgico entre los antidegradantes al ser combinados. Para ejecución de lo anterior se desarrolla un diseño de experimentos que permite evaluar el efecto de un conjunto de factores (antidegradantes) con sus respectivos niveles (concentraciones en phr) sobre una variable respuesta (resistencia a la flexión); una vez realizado y puesto en marcha el diseño, se logra establecer si el efecto de las combinaciones aumenta la protección en comparación con el uso individual de los antidegradantes.

3.3.1 Elección de variables y niveles. Para realizar un correcto enfoque del diseño de experimentos, se debe conocer desde el inicio los datos a analizar y por tal motivo, es necesario determinar que variables (factores) y niveles se van a evaluar. A continuación, se reconocerán éstas características para el diseño experimental del presente trabajo.

3.3.1.1 Variables. Para realizar un diseño experimental, se consideran las diferentes variables que intervienen en el proceso, tanto las que se pueden controlar como las que no, que a su vez se clasifican en variables independientes y dependientes. Con base en Montgomery,²⁸ las variables independientes o controlables son aquellas que no dependen de otra variable y que por ende sus niveles pueden ser ajustados por el experimentador. Para el presente estudio, los antidegradantes corresponden a éste tipo de variable. Mediante la combinación de los antidegradantes a diferentes concentraciones, se logra evaluar el efecto sobre la variable dependiente.

²⁸ Ibid., p. 14.

Por su parte, las variables dependientes son aquellas que no se pueden controlar pero si medir y deben ser tenidas en cuenta para la experimentación. La variable dependiente de éste proceso es la prueba de flexión, que es la variable de interés y de estudio, la cual se ve afectada por los antidegradantes utilizados.

3.3.1.2 Niveles. Son los grados específicos del factor que se tienen en cuenta en la realización de un experimento. En el presente diseño, hay 2 niveles, los cuales corresponden a las concentraciones de 1 y 3 phr especificados en la pre-experimentación.

3.3.2 Diseño factorial. El diseño factorial permite evaluar el efecto de un conjunto de factores con sus respectivos niveles sobre una variable respuesta, mediante éste, es posible conocer en cada réplica o ensayo todas las combinaciones posibles de los niveles en los factores.

En la presente experimentación, es conocido que hay 4 efectos o factores, representados por los antidegradantes y que los niveles a manejar son 2 correspondientes a las concentraciones de 1 y 3 phr.

3.3.2.1 Diseño factorial 2^k . El modelo estadístico de 2^k incluye el uso de dos niveles y k efectos principales, representados en la interacción con una cantidad de factores.

Al evaluar dos niveles (1 y 3 phr) y cuatro factores independientes (antidegradantes A, B, C, D), se procedió a la utilización de un diseño factorial 2^4 .

Según los resultados representados en la tabla 19 de la pre-experimentación, se puede observar que cada factor cuenta con un nivel en el cual la prueba de flexión brinda buenos resultados en cuanto a la duración de la suela en la prueba. Como se puede observar en dicha tabla, las concentraciones con resultados más altos en la prueba de flexión para cada antidegradante son diferentes: el antidegradante A tiene un nivel diferente a los antidegradantes B, C, D. Para un diseño experimental de dos niveles, se caracteriza un nivel bajo y otro alto; en éste caso se reconoce que se utilizará como nivel bajo una concentración de 0, mientras que el nivel alto corresponde a las concentraciones determinadas en la pre-experimentación, es decir que para el antidegradante A es 3 y para B, C, D es 1.

La tabla 20 representa el número de corridas posibles (16), y así mismo, bajo los factores y niveles asumidos, se muestran las posibles combinaciones existentes.

Tabla 20. Combinaciones completas del diseño experimental

Número de corrida	Factores			
	A	B	C	D
1	3	0	1	0
2	0	1	0	0
3	0	1	1	1
4	3	0	0	1
5	0	0	0	1
6	3	1	0	0
7	0	0	0	0
8	0	1	1	0
9	0	0	1	0
10	3	0	0	0
11	3	1	0	1
12	3	0	1	1
13	0	1	0	1
14	3	1	1	1
15	3	1	1	0
16	0	0	1	1

Luego de obtener el diseño experimental, se observó que las corridas 2, 5, 7, 9 y 10 representan el nivel cero para los cuatro antidegradantes o la evaluación de cada antidegradante de forma individual, en su nivel principal, siendo un proceso ya realizado en la pre-experimentación y por tal motivo, son corridas que no corresponden a la experimentación, mostrando en la tabla 21 que finalmente se realizaron 11 experimentaciones.

Tabla 21. Combinaciones diseño experimental

Mezcla	Factores			
	A	B	C	D
1	3	0	1	0
2	0	1	1	1
3	3	0	0	1
4	3	1	0	0
5	0	1	1	0
6	3	1	0	1
7	3	0	1	1
8	0	1	0	1
9	3	1	1	1
10	3	1	1	0
11	0	0	1	1

Según éste parámetro y tratando de obtener los mejores resultados, se realizó una réplica a cada corrida, de tal forma que el número total de experimentaciones fueron 22.

3.3.3 Experimentación. El proceso experimental se basó en los procedimientos explicados en la metodología del capítulo 3, con los cuales se prepararon las 11 mezclas según las combinaciones de las concentraciones a evaluar de los antidegradantes.

3.3.3.1 Estimación del tiempo de vulcanización. A cada una de las cargas se les realizó una reometría con resultados expuestos en el Anexo C para conocer el tiempo de vulcanización del caucho, para así evitar que el caucho no se vulcanizara completamente o entrara en fase de reversión. Los resultados se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Tiempos de vulcanización

Combinación	Tiempo de vulcanización (min.)
1	9
2	8
3	9
4	9
5	10
6	10
7	9
8	8
9	8
10	8
11	8

Según los valores de la tabla 22, se pudo establecer que entre las mezclas existe poca variabilidad en los tiempos de vulcanización, por lo que para efectos prácticos en la producción de las probetas para los ensayos de abrasión y flexión se usó el valor máximo hallado, 10 minutos.

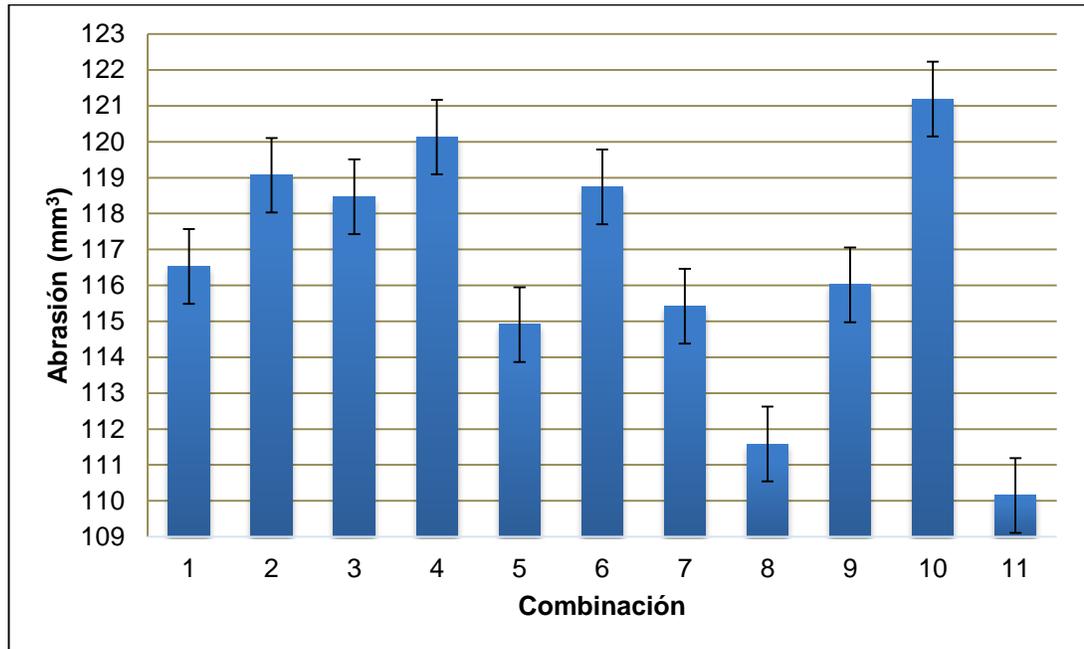
3.3.3.2 Resistencia a la abrasión. Los resultados obtenidos del ensayo se presentan en la tabla 23 y se rigen según la ecuación 1, en la cual se tuvo en cuenta que el grado de abrasión real del patrón fue 0,2004 mg, y donde la densidad fue de 1,08, la cual se halló de acuerdo a lo descrito en el capítulo anterior.

Tabla 23. Abrasión de mezclas

Combinación	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasión (mm ³)	Promedio	Error
1	1,6686	1,538	120,6846	116,5262	± 0,0357
	1,6745	1,5529	112,3679		
2	1,6621	1,5305	121,6086	119,0674	± 0,0213
	1,6809	1,5548	116,5262		
3	1,7019	1,5728	119,2984	118,4668	± 0,007
	1,7081	1,5808	117,6351		
4	1,7077	1,5767	121,0542	120,1301	± 0,0077
	1,7211	1,5921	119,2060		
5	1,6906	1,566	115,1401	114,9091	± 0,002
	1,6761	1,552	114,6781		
6	1,7032	1,573	120,3149	118,744	± 0,0132
	1,6835	1,5567	117,1731		
7	1,676	1,5429	122,9948	115,4173	± 0,0657
	1,6618	1,5451	107,8399		
8	1,7216	1,5975	114,6781	111,5824	± 0,0277
	1,6824	1,565	108,4867		
9	1,6778	1,5525	115,7869	116,0179	± 0,0019
	1,6752	1,5494	116,2490		
10	1,6749	1,5442	120,7770	121,1928	± 0,0034
	1,6708	1,5392	121,6086		
11	1,6607	1,5407	110,8893	110,1501	± 0,0067
	1,6715	1,5531	109,4108		

Obtenidos los resultados, se realizó una comparación para las once mezclas en cuanto a ésta prueba mecánica como se muestra en la gráfica 3.

Gráfica 3. Prueba de abrasión para combinaciones



Como se evidencia en la gráfica 3, todas las combinaciones aprobaron el requerimiento de la normatividad, debido a que los valores estuvieron por debajo de los 170 mm³; adicionalmente se observa que las combinaciones 8 y 11 presentaron la mejor resistencia a la abrasión, dando así cumplimiento a una sinergia entre los antioxidantes B, D y C, D para éste tipo de ensayo.

3.3.3.3 Resistencia a la flexión. Para la realización del ensayo cada probeta se acondicionó y preparó según lo estipulado en la NTC 632.²⁹ Los resultados obtenidos para cada mezcla se presentan en la tabla 24.

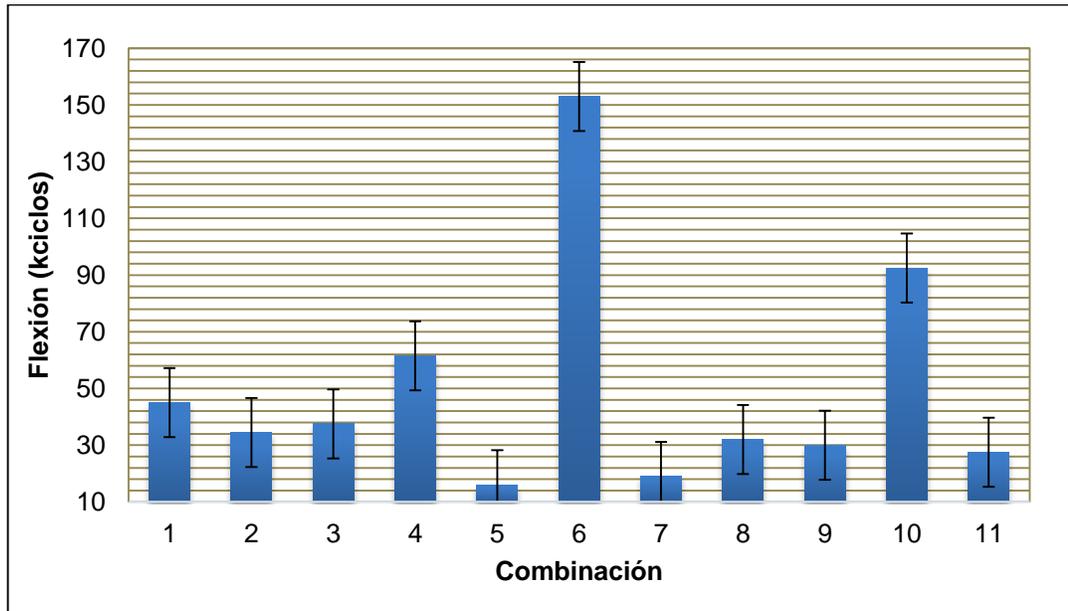
²⁹ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Método de ensayo para medir el deterioro del caucho. Crecimiento del corte por medio del equipo de flexión ross. NTC 632 (primera actualización). Bogotá, 1996.

Tabla 24. Flexión de las mezclas

Combinación	Flexión (kciclos)	Promedio (kciclos)	Error	Cumple/No cumple la norma
1	44 46	45	$\pm 0,0222$	No cumple
2	37 32	34,5	$\pm 0,0725$	No cumple
3	40 35	37,5	$\pm 0,0667$	No cumple
4	60 63	61,5	$\pm 0,0244$	No cumple
5	18,5 13,5	16	$\pm 0,1563$	No cumple
6	150 156	153	$\pm 0,0196$	No cumple
7	20 18	19	$\pm 0,0526$	No cumple
8	30 34	32	$\pm 0,0625$	No cumple
9	35 25	30	$\pm 0,0167$	No cumple
10	95 90	92,5	$\pm 0,027$	No cumple
11	30 25	27,5	$\pm 0,0909$	No cumple

A continuación la gráfica 4 representa una comparación entre las diferentes combinaciones y sus resultados en cuanto a la prueba de flexión.

Gráfica 4. Prueba de flexión combinaciones



3.3.4 Análisis de datos. Con los resultados de la prueba de flexión de la pre-experimentación y del diseño experimental, se analizaron los datos a nivel estadístico (ANOVA), teniendo en cuenta un total de 16 combinaciones mostradas en la tabla 20, y conjuntamente se discutieron dichos resultados.

3.3.4.1 Análisis estadístico. Planteado el diseño experimental, y obteniendo los resultados de la variable respuesta en cuanto a las combinaciones de los antidegradantes, se analizaron los resultados mediante un análisis de varianza determinando el efecto de los cuatro factores sobre la variable respuesta.

El análisis estadístico para el diseño factorial, se basa en poder comprobar que hay una interacción significativa entre los factores a través de las hipótesis:

$$\text{Hipótesis nula } H_0: (\tau\beta) = 0$$

$$\text{Hipótesis } H_1: \text{Al menos una } (\tau\beta) \neq 0$$

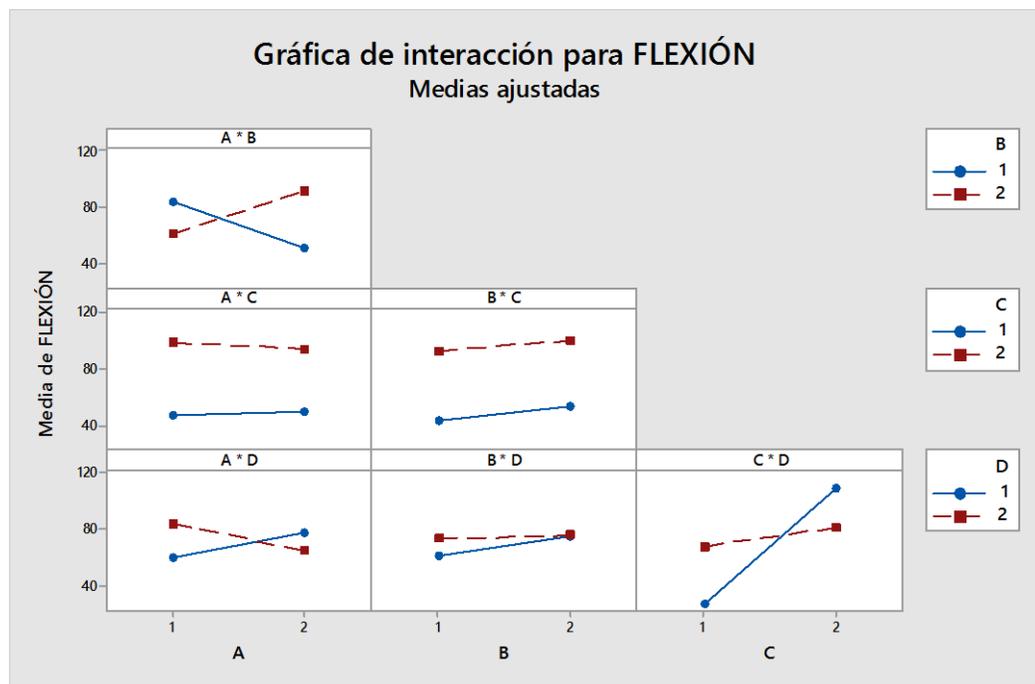
Bajo los supuestos mostrados en la sección 3.3.1, en cuanto a las variables a tener en cuenta para identificar F, se realizó de nuevo la lectura en la tabla IV de Montgomery³⁰, donde $F_{0,05,4,16} = 3,01$. Éste valor se compara con el valor F obtenido en el software Minitab 17 y expuesto en el Anexo D (valor F=392,59), determinando que $F_{0,05,4,16} < \text{valor F}$ por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que si hay una interacción entre los antidegradantes.

³⁰ Ibid., p. 644.

Por otra parte y con los análisis en el Anexo D, se observó también el valor p el cual representa los efectos significativos que tienen las combinaciones sobre el diseño. Dicho valor demuestra que los resultados son estadísticamente significativos cuando su valor está entre 0 y 1, y que entre más pequeño sea, más significativos son. En cuanto a los resultados especificados en el anexo, se deduce que el antidegradante A y las combinación B*C, son poco significantes para el estudio estadístico, puesto que el valor de la variable p para estas combinaciones se considera relativamente alta, porque en porcentaje representan el 58,8% y el 30,3% con respecto al 0% que representan los otros factores.

Con base en lo anterior, es posible conocer los efectos de las interacciones más significativas para el análisis estadístico. Es así como la gráfica 5 demuestra que las interacciones A*B, A*D, B*D y C*D son las que más influyen para el análisis de la prueba de flexión en el diseño experimental.

Gráfica 5. Gráfica de interacción donde A tiene 3 phr y B,C,D tienen 1 phr



3.3.4.2 Discusión de resultados. A partir de la evaluación de las diferentes 11 combinaciones de antidegradantes obtenidas por el diseño factorial 2^4 y con una réplica, se demostró que todas aprobaron el ensayo de abrasión y ninguna de ellas aprobó el requerimiento de la norma NTMD-0090-A4 concerniente al ensayo de resistencia a la flexión, identificando así dentro del grupo de mezclas, que la combinación 6, la cual contiene los antidegradantes A, B y D en las concentraciones de 3, 1 y 1 phr respectivamente, brindó un resultado superior durante la experimentación con un promedio de 153 kciclos en la prueba, sin

embargo dicho resultado se encuentra por debajo del requerimiento de 200 kciclos.

Por otro lado, vale la pena resaltar que la combinación 5 contiene los antidegradantes B y C, tal como la empresa los utiliza en su formulación actual. A pesar de la similitud entre las formulaciones los resultados en la experimentación fueron de un promedio de 16 kciclos, siendo el valor más bajo alcanzado por una mezcla en los ensayos de flexión; la discrepancia existente entre los resultados del ensayo de flexión de la combinación 5 y los de la formulación actual que se muestran en la tabla 2, se deben principalmente a que la concentración del antidegradante B en la experimentación fue de 1 phr, mientras que la empresa actualmente utiliza 1,9 phr.

Tal como se puede evidenciar la concentración del antidegradante juega un papel muy importante en las formulaciones, ya que un incremento o disminución de éste factor determina según Mandelbaum³¹ la solubilidad de la sustancia y el efecto protector sobre el artículo de caucho; la solubilidad del antidegradante en el caucho es un factor crítico cuando se busca una alta protección, porque si se utiliza un nivel alto de antidegradante (entre 3 y 4 phr), se puede incurrir en superar el límite de solubilidad, es decir, que el antidegradante no se disperse y homogenice adecuadamente en la mezcla, causando consecuentemente la migración del mismo a la superficie del compuesto, reduciendo así la protección; en caso contrario, si se utiliza un bajo nivel de antidegradante (entre 0,5 y 1 phr), la solubilidad total se logra pero el efecto protector no alcanza a ser lo suficientemente fuerte para aprobar los requerimientos.

Mediante los resultados presentados en la tabla 24, se pudo comprobar que, además de la influencia que posee la concentración en cada formulación sobre las propiedades mecánicas de la suela, existe otro factor relacionado, como lo es la estructura química. En el caso de las combinaciones que contienen cera parafínica (antidegradante C) los resultados inferiores a 100 kciclos, se presentan debido a que como lo explica Mandelbaum³² las deformaciones repetidas en el artículo de caucho generan que la película protectora formada por la cera se quiebre, produciendo así fuertes ataques localizados por ozono.

Adicionalmente, con el análisis estadístico (ANOVA) y mediante el uso del valor p se puede inferir que la interacción B*C no tiene un efecto significativo sobre la resistencia a la flexión, debido a que el valor p (30,3%) es mayor que el nivel de significancia (5%); las interacciones A*B, A*C, A*D, B*D, C*D, A*B*C, A*B*D,

³¹ MANDELBAUM, J. "Envejecimiento de artículos de caucho: segunda parte", en Revista SLT caucho [en línea], Vol. 7, No. (may. 2015); p.12, disponible en: <https://issuu.com/sltc/docs/revista-sltcaucho-mayo-2015>, recuperado: 10 de marzo de 2017.

³² Ibid., Pág.16

A*C*D, B*C*D y A*B*C*D tienen un efecto sobre la resistencia a la flexión, porque el valor p de cada una es menor que el nivel de significancia (en el Anexo D se encuentran todos los resultados del análisis de varianza); además, el modelo explica el 99,83% de la varianza.

3.4 CONCLUSIONES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

- La combinación de los antidegradantes y su comportamiento en cuanto a la prueba de resistencia a la flexión, demuestra que no existe una sinergia entre ellos en las concentraciones evaluadas, debido a que los resultados obtenidos son inferiores a los presentados en la evaluación individual de los mismos, por una diferencia del 40%.
- Las combinaciones evaluadas en la experimentación no lograron satisfacer el requerimiento de la norma NTMD-0090-A4 con respecto al ensayo de flexión, debido a que los resultados obtenidos fueron inferiores al requerimiento con una diferencia del 75%.
- Los datos obtenidos en la experimentación mostraron que en el ensayo de resistencia a la abrasión todas las probetas de cada combinación, cumplieron con el requerimiento estipulado por la norma NTMD-0090-A4, en la que los resultados de la prueba deben estar por debajo de 170 mm³.
- La combinación 6, la cual contiene los antidegradantes A, B y D en las concentraciones de 3, 1 y 1 phr respectivamente, brindó los mejores resultados de toda la experimentación con un promedio de 153 kciclos en la prueba.
- Finalmente, se logra concluir que en el diseño experimental 2⁴ (16 experimentaciones), el antidegradante D con concentración de 1 phr, aprobó el requerimiento de la normatividad en la prueba de flexión con resultados superiores a los 200 kciclos exigidos.

4. COSTOS

En ésta sección, se estima el costo de la formulación propuesta en la tabla 25 debido al beneficio de la dosificación del antidegradante sobre las suelas de caucho, según los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas evaluadas durante el proceso experimental.

Tabla 25. Formulación propuesta

COMPOSICIÓN DE ADITIVOS PARA UN 100% DE CAUCHO		
Ingredientes	Aplicación/Descripción	phr
Polibutadieno (PBR)	Caucho	59,740
Caucho Natural	Caucho	20,779
Estireno-Butadieno (SBR)	Caucho	19,481
Aceite mineral	Lubricante	6,494
Productos de la reacción butilada del p-cresol y el dicitropentadieno	Antioxidante	1
Ácido esteárico	Activador	2,597
Mezcla de jabones de ácidos grasos	Agente homogeneizante	2,597
Colofonia	Tactificante	2,5
Polietilenglicol	Agente de acoplamiento	1,429
Negro de Humo	Carga	1,623
Óxido de Zinc	Activador	2,5
N-Ciclohexil-Tioflamida	Inhibidor de pre vulcanización	0,101
Silicas de calcio precipitado	Carga	27,273
Dióxido de silicio	Carga	12,987
Sal de zinc de 2-Benzotinzol MBTS	Acelerante primario	0,909
Tetra Metil Tiuram Disulfuro TMTD	Acelerante secundario	0,442
Azufre	Agente vulcanizante	1,818

En la estimación del costo se tiene en cuenta que mensualmente con producción normal se elaboran 5400 kilogramos del compuesto de caucho y en temporadas de licitación 9000 kilogramos.

Para la estimación, se requiere conocer el costo por kilogramo que posee cada antidegradante y, la formulación actual con y sin antidegradantes (cuadro 4), los cuales se presentan en la tabla 26.

Tabla 26. Costos por kilogramo

Compuesto	Costo (\$COP/kg)
Formulación actual con antidegradantes	8.300
Formulación actual sin antidegradantes	7.986
Antidegradante A	18.000
Antidegradante B	16.500
Antidegradante C	20.000
Antidegradante D	23.000

Con dichos valores, es posible determinar el costo mensual de la formulación actual como se observa en la tabla 27 y de la formulación propuesta, mostrada en la tabla 28.

Tabla 27. Costo mensual de la formulación actual

Ingrediente	Concentración phr	Cantidad en kg	Costo (\$COP/kg)	Costo mensual en producción normal (\$COP)	Costo mensual en temporada de licitación (\$COP)
Formulación actual	166,218	127,99	8.300	44.820.000	74.700.000

Tabla 28. Costo mensual de la formulación propuesta

Ingrediente	Concentración phr	Cantidad en kg	Costo (\$COP/kg)	Costo mensual en producción normal (\$COP)	Costo mensual en temporada de licitación (\$COP)
Antidegradante D	1	0,77	141	760.703	1.267.839
Formulación sin antidegradante	163,27	125,72	7.986	43.126.039	71.876.732
Total	164,27	126,488	8.127	43.886.742	73.144.570

Adicionalmente, con los costos mensuales, en la tabla 29 se realiza un paralelo de los mismos entre la formulación actual y la propuesta.

Tabla 29. Paralelo de costos entre la formulación actual y la propuesta

Ingrediente	Costo (\$COP/kg)	Costo mensual en producción normal (\$COP)	Costo mensual en temporada de licitación (\$COP)
Formulación actual	8.300	44.820.000	74.700.000
Formulación propuesta	8.127	43.886.742	73.144.570
Diferencia	173	933.258	1.555.430

A partir de las tablas 27 y 28 se halla el porcentaje de diferencia de costos entre la formulación actual y la propuesta con antidegradante D a continuación:

$$\% \text{ Diferencia} = \frac{(\text{costo formulación actual} - \text{costo formulación propuesta})}{\text{costo formulación actual}}$$

$$\% \text{ Diferencia} = \frac{(44.820.000 \text{ COP} - 43.886.750 \text{ COP})}{44.820.000 \text{ COP}}$$

$$\% \text{ Diferencia} = 2,08\%$$

El porcentaje de diferencia de las formulaciones en costos es del 2,08%, lo que representa un ahorro en producción normal de \$933.258 y en temporada de licitación de \$1.555.430, concluyendo que el uso de la propuesta, no solo beneficia el rendimiento de las suelas en cuanto a las propiedades mecánicas, sino que también hace en un 2,08% más económica la producción mensual de la mezcla de caucho, con lo que se refiere a materias primas.

5. CONCLUSIONES

- La evaluación de los antidegradantes no manchantes derivados de ceras parafínicas y fenoles sobre las suelas de caucho, muestra que la prueba de flexión frente al ataque de calor, no cumple con los requerimientos propuestos en la normativa militar NTMD-0090-A4, específicamente en la combinación de ellos, puesto que ésta ocasiona efectos adversos sobre dicha prueba.
- En el ensayo de flexión, el antidegradante D con concentración de 1 phr, aprobó el requerimiento de la normatividad, puesto que los resultados fueron superiores a los 200 kciclos exigidos. Dado dicho resultado, fue posible comprobar que uno de los antidegradantes funciona bien de manera individual, sin embargo, y para continuidad a los objetivos del presente trabajo de grado, se hizo necesario conocer la existencia posible de un comportamiento sinérgico entre los antidegradantes al ser combinados, es decir, que el efecto de la combinación aumentara la protección en comparación con el uso individual.
- Los antidegradantes A, B, C y D, evaluados en combinación con las concentraciones de 3 phr para el primero de ellos y 1phr para los restantes, no incrementan el efecto protector sobre la suela de caucho, sino que lo reducen, mostrando como resultado que ninguna de las 11 combinaciones de la experimentación logró satisfacer los requerimientos de la norma NTMD-0090-A4 con respecto al ensayo de flexión, debido a que todas obtuvieron resultados inferiores a 200 kciclos.
- El desarrollo experimental permitió seleccionar al antidegradante D en concentración de 1 phr como aquel que mejora notablemente la resistencia a la flexión, debido a que aprobó el requerimiento de la normatividad con un valor de 220 kciclos, siendo éste valor 20 kciclos superior a los 200 kciclos exigidos.
- Con el uso del antidegradante D no solo hay un beneficio en cuanto a las propiedades mecánicas de las suelas de caucho de Croydon S.A, sino que también representa una economía en su producción. Con base en una comparación entre el costo de la formulación actual y la propuesta, se observa que la producción de ésta última es en un 2,08% más económica que la actual.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda el uso del antidegradante D sin ningún otro antidegradante en mezcla, para un mejor desempeño en las pruebas mecánicas de las suelas de caucho, y específicamente en la prueba de flexión.
- Considerar que las ceras parafínicas generan una mayor protección contra el calor, la resistencia al ozono y fatiga, al ser utilizadas junto con otros antiozonantes como lo son los de manchado medio y fuerte (dihidroquinolinas, derivados de la difenilamina y derivados de la p-fenilendiamina), por lo que su aplicación en las suelas de caucho con los antioxidantes (fenol estirenado y productos de la reacción butilada del p-cresol y el dicitopentadieno) empleados por la compañía no tiene un efecto significativo en la mejora de la resistencia a la flexión.
- Evaluar el efecto de la estructura química y la solubilidad del antidegradante sobre la eficacia en la protección contra la fatiga y el calor de las suelas de caucho.
- Evaluar el efecto de los antidegradantes con intervalos de concentración más cortos dentro de los valores establecidos, teniendo en cuenta los mejores resultados de la prueba de flexión realizados en este trabajo.
- Considerar el uso de otros antidegradantes no manchantes disponibles en el mercado nacional.
- Evaluar el efecto de las cargas utilizadas en el proceso de mezclado sobre la propiedad mecánica de flexión.
- Utilizar en próximas experimentaciones un blanco o probeta que no contenga ninguna de las sustancias a evaluar.

BIBLIOGRAFÍA

Antilux654. RheinChemie additives. Mannheim, Alemania. 12 de Noviembre de 2012.

Arvind Mafatial Group. Antioxidants & Antidegradants. Nocil Limited [en línea] Disponible en: <<http://www.nocil.com/Downloadfile/ETechnicalNote-Antioxidants-Dec2010.pdf>> [citado en 10 de marzo de 2017]

BUSTAMANTE, Alan Sebastián. Elaboración de un programa de mantenimiento para equipos mezcladores de caucho. Sartenejas, 2008. Trabajo de grado (ingeniero mecánico). Universidad Simón Bolívar. Coordinación de Ingeniería Mecánica. Disponible en:

<http://www.google.com.co/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=14&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjboYOT0e_QAhUCWSYKHXYJD4wQFghNMA0&url=http%3A%2F%2F159.90.80.55%2Ftesis%2F000140766.pdf&usq=AFQjCNHsD5-XuFIDRcyxknwhBnPu4GGIUw&bvm=bv.141320020,d.cGc>

CONCEPCIÓN, María. Componentes involucrados en la formulación del caucho. En: Centro de investigación en química aplicada [en línea] (15 de septiembre 2003). Disponible en: <<http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>> [citado en 14 de junio de 2016]

COPRIN. Aplicaciones ceras y parafinas [en línea]. Dponible en:<<http://www.coprin.cl/aplicaciones-ceras-y-parafinas/>> [citado en 10 de marzo de 2017]

FELIÚ, José Luis. Ingredientes de la mezcla de látex. En: Revista SLTCaucho [en línea]. No. 4 (2014). Disponible en: <<https://issuu.com/sltc/docs/revista-sltcaucho-noviembre-2014>> [citado en 10 de marzo de 2017]

FERNANDEZ PULIDO, Efrén. Estudio de seguridad en máquinas cilindros mezcladores de caucho. Disponible en <https://www.ibermutuamur.es/wp-content/uploads/2015/03/Bip24_Seguridad_Lab.pdf> [citado en 06 de julio de 2017]

GEISSMAN, T.A. Principios de química orgánica. Segunda edición. Universidad de California, Los Ángeles: Reverté S.A., 1994. 938 p. ISBN 84-291-7180-0

GOLDSRING ENTERPRICE, INC. Products, YKI-75 intensive mixer. Disponible en <http://www.goldspring.com.tw/product_show.php?twID=20> [citado en 06 de julio de 2017]

GONZÁLEZ, Ma. Concepción. Centro de investigación en química aplicada. Componentes involucrados en la formulación del caucho. México [en línea] Disponible en: <<http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>>. [Citado en 26 de julio de 2016]

HOOVER, Fred. Studying chemical additives migration. En: Rubber & plastics news [en línea] (15 de octubre 2001). Disponible en: <<http://www.rubbernews.com/article/20011015/ISSUE/310159967/studying-chemical-additives-migration>> [Citado en 26 de julio de 2016]

HUNTINK, Nicolaas Maria. Durability of rubber products: Development of new antidegradants for long-term protection. Enschede, 2003, 207 h. Trabajo de doctorado. Universidad de Twente. NPCS Board. The complete book on rubber chemicals. Delhi: Asia Pacific Business Press, 2000. p 629. ISBN: 978-81-7833-121-8

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá: El instituto. 2008. 45 p.

_____. Normas Colombianas para la presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. Sexta actualización. Bogotá, D.C: ICONTEC, 2008. 36p. NTC 1486

_____. Caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros. NTC 4811. Bogotá, 2000-06-21.

_____. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. NTC 4490. Bogotá: El instituto. 1998. 33 p.

_____. Método de ensayo para medir el deterioro del caucho. Crecimiento del corte por medio del equipo de flexión ross. NTC 632 (primera actualización). Bogotá, 1996.

IONOLLC polymer. Raschig. Ludwigshafen, Alemania. 18 de Agosto de 2008.

Jorge mandelbaum: The rubber expert. Plastificantes para caucho [en línea]. Disponible en: <<http://www.jorgemandelbaum.com/plastificantes-para-caucho/>> [citado en 15 de enero de 2017]

KUMANOX-5010L, Technical information. Kumho petrochemical. Seúl, Corea.

MANDELBAUM, Jorge. Envejecimiento de los artículos de caucho: 2° parte. . En: Revista SLTCaucho [en línea]. No. 7 (2015). Disponible en:

<<https://issuu.com/sltc/docs/revista-sltcaucho-mayo-2015>> [citado en 10 de abril de 2017]

_____. Envejecimiento de los artículos de caucho: 1° parte. . En: Revista SLTCaucho [en línea]. No. 6 (2015). Disponible en: <<https://issuu.com/sltc/docs/revista-sltcaucho-marzo-2015>> [citado en 10 de abril de 2017]

MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Norma técnica bota tenis NTMD-0090-A4. República de Colombia 05 de mayo de 2014.

Rongcheng Chemical General Factory Co., Ltd. Antioxidant SP [en línea] Disponible en: <<http://www.rchchem.com/pages/p14.html>> [citado en 15 de enero de 2017]

ROYO, Joaquín. Manual de iniciación a la tecnología del caucho. Editorial Cirsca. Consorcio Nacional de industriales caucho. Segunda Edición.

RUTECH. Ingeniería de polímeros [en línea]. Disponible en: <<http://www.rutech.com.co/i-d-i>> [citado en 20 de junio de 2016]

SÁNCHEZ, Miguel; GUZMÁN, Marta. Análisis de la eficiencia medioambiental del recauchutado de neumáticos. Antidegradantes [en línea]. Disponible en: <<https://books.google.com.co/books?id=mGA9HtW42UkC&pg=PT18&dq=funcion+de+los+antidegradantes+en+el+caucho&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwjn8KffIZ7OAhVPAX4KHajVAkMQ6AEIGjAA#v=onepage&q=funcion%20de%20los%20antidegradantes%20en%20el%20caucho&f=false>> [Citado en 28 de julio de 2016]

Soporte de minitab17. Significancia estadística y práctica [en línea]. Disponible en: <<http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/basic-statistics-and-graphs/introductory-concepts/p-value-and-significance-level/practical-significance/>> [citado en 14 de abril de 2017]

STRUKTOL Co. OF AMERICA. Manual del caucho. En: Struktol [en línea]. Revisión N°4 noviembre 2014. <http://www.struktol.com/pdfs/Manual_del_caucho.pdf> [citado en 14 de junio de 2016]

Tecnología de los plásticos. Vulcanización. 2012. Disponible en <<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.co/2012/01/vulcanizacion.html>>. [Cita do en 08 de julio de 2017]

UNITED STATES DEPARTMENT OF LABOR. Chapter 1: Basics of Machine Safeguarding. Washington DC 2010. Disponible en:

<https://www.osha.gov/Publications/Mach_SafeGuard/chapt1.html> [citado en 14 de junio de 2016]

WANVIMON, Arayapranee. Rubber Abrasion Resistance. En: Abrasion Resistance of Materials. Adamiak (Ed.), marzo, 2012. ISBN: 978-953-51-0300-4.

Young Jae Chemical Co., Ltd. Butylated reaction product of p-cresol and dicyclopentadiene [en línea]. Disponible en:
<http://youngjaechem.com/?mid=board_OEkE75&ckattempt=1> [citado en 15 de enero de 2017]

ANEXOS

ANEXO A
FICHAS TÉCNICAS DE LOS ANTIDEGRADANTES

KUMHO PETROCHEMICAL

24F, Kumho Asiana Main Tower, #115, Sinmunno 1-Ga,
Jongno-Gu, Seoul 110-857, Korea
TEL 822 6303 3114 FAX 822 6303 3329
www.kkpc.com

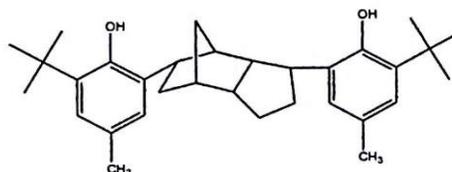
beyond
the best

KUMANOX- 5010L

Technical Information

1. Components

Butylated Reaction Product of p-cresol and dicyclopentadiene



CAS No : 68610-51-5

MW: 650 (Mn)

2. Properties

Appearance	Off-White (Power type) Yellowish Brown (pastille type)
Heat loss (%)	max. 0.5 at 105 ± 5°C, 2hrs
Ash (%)	max. 0.3
Melting point (°C)	min. 105.0
Specific gravity	1.0 ~ 1.15
Toluene Insolubles (%)	max 0.5
Partide size(μm)	Max 100 (at Powder)

3. Characteristics & Usages

- A highly effective polyphenolic additive with high activity and very low volatility.
- Non-discolouring and non-pinking.
- Ideally suited for the protection of light coloured, non-staining goods derived from natural rubber and latex, SBR and carboxylated SBR latices, ABS, NBR, BR, SBS and SIS in applications where the retention of appearance and elastic properties during storage and use are important requirements.
- Used in-process stabilisation of polymers as well as use in manufactured goods such as elastic thread, carpet backing, foam rubber mattresses, household and surgical gloves, medical products, baby bottle teats, bath mats, hot water bottles, automotive components, household appliances (gaskets, liners, parts, housing, etc.), electronic appliance housings, and paper coatings.
- The level of addition of KUMANOX 5010L is 0.3 ~ 0.7 phr.
* phr : typical levels of addition based on 100 parts by weight of elastomer.

3. Solubility

- Soluble in toluene, acetone
- Insoluble in water

4. Packing unit

- Powder : Paper bag (20kg)
- Pastille : Paper bag (20kg) / 500Kg Jumbo / 1,000Kg Jumbo

Technical Data Sheet



Antilux® 654

Anti-sun check waxes and antiozonants

Function

Anti-check wax to protect rubber articles against caused by ozone and weathering influences

Product description

Composition:	Blend of selected paraffins and micro-waxes with medium-broad molecular weight distribution
Appearance:	white to yellowish pastilles
Density, 20 °C:	approx. 0.92 g/cm ³
Congeaing point (ISO 2207):	62-67 °C
Physiological properties:	see safety data sheet

Use

Mode of action:	Owing to its reduced solubility, Antilux 654 migrates to the surface of the vulcanizates forming a complete protective film which remains stable at temperatures from -10°C to about 50 °C. The formation of the protective film takes place at a medium-fast rate. The protective film shows an excellent stability against dynamic stress. Antiozonants and antioxidants are carried to the surface of the vulcanizate by the migration of Antilux 654.
Processing:	The flake form provides easier weighing and mixing. To ensure a good dispersion it is recommended to add Antilux 654 right at the beginning of the mixing cycle. The mixing temperature should exceed the melting point of the anti-check wax.
Dosage:	Tires 1-4 phr; in other rubber articles < 10 phr, depending on the type of compound
Application:	Tires and technical rubber articles, e.g. conveyor belts, cable coverings as well as technical molded and extruded articles (e.g. profiles) used at higher service temperatures. Antilux 654 meets test specifications at ozone chamber temperatures of about 45 °C. The protection may be extended by means of blending with lower melting Antilux grades.

Packing

20 kg PE bags on 1040 kg skid

PRODUCT : ANTIOXIDANT SP、 SP-C

Chemical Composition : Styrenated phenols

Product Data :

Item	Index		
	Liquid	SP-C	SP-65
Appearance	Light amber colored transparent	White powder	White powder
content %	99.99	33.0	65.0
Dioptr(n25d)	1.5990-1.6015	--	--
viscosity,pa`s	3.0-5.0	--	--
Density(p) g/cm3(20 °C)	1.065-1.088	--	--
Moisture%≤	1.5	0.8	3.0
Ash , %≤	0.05	--	--
Additive	--	Caco3	silica

Properties:

The outward appearance is the faint yellow thick liquid, the appearance is smaller than Ghana you to compare all kinds step1, the density is 1.07-1.09, the flash point is bigger than 180°C, the boiling point is higher than 250°C. Dissolves in the ethyl alcohol, the acetone, the acetone, the fat hydrocarbon, the aromatic hydrocarbon, the dichloroethane and so on the organic solvent, does not dissolve in the water, easy to emulsify.

Application:

This is for butylbenzenc, chlorine ding, the second grade or third grade synthetic rubber and the natural rubber stabilizer, has the line anti-aged function in the rubber and the emulsion product, can enhance the product the heat-resisting oxygen aging performance, non-toxic does not have the pollution, the amount used generally in 0.5-3.0 share. For gathers the thin hydrocarbon in the plastic industry, the metaformaldehyde antioxidant, the amount used id the 0.01-0.5 share generally.

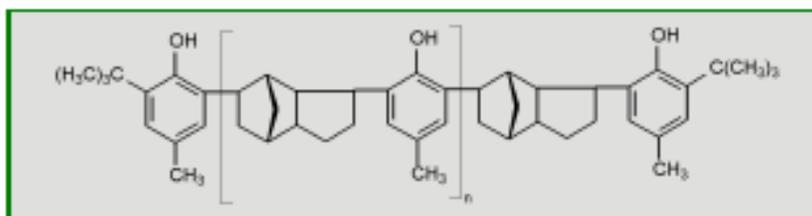
Packaging:

by galvanized iron drum. Net weight: 200kg per drum. SP-C. S-65 . Package 25KG plastic woven bag, paper with plastic film bag.



IONOL[®] LC Polymer

Chemical structure:



Characteristics

- solid antioxidant
- non-coloring, sterically hindered phenol
- oligomer structure \Rightarrow low extractability \Rightarrow excellent protection against ageing
- high molecular weight \Rightarrow extreme low volatility and excellent stability even at high temperatures (see fig.1 on the next page)
- no discoloring even when exposed to light compared to any ortho-linked bisphenyls and monophenols
- primarily used for stabilizing elastomers based on natural and synthetic latices and rubbers as well as ABS, PA, polyolefins, hot melts and lubricants
- national and international approvals (e.g. BfR, EC, FDA) for a wide range of polymers which come in contact with food

Safety data, transport regulations and toxicological data are indicated in the safety data sheet

RASCHIG GmbH
Thomas Bomba
Phone: +49 621 5618 382
Fax: +49 621 5618 661
E-Mail: tbomba@raschig.de

RASCHIG GmbH · Mundenheimer Str. 100 · 67061 Ludwigshafen · Germany ·
Phone: +49 621 5618 0 · www.raschig.de



Product Information
18.08.2008
Page 2 of 6



IONOL[®] LC Polymer

Sales specification

Property	Value Unit	Method
Appearance (light to cream-colored powder or yellowish to beige flakes)	Corresponds	N 500
Melting point	min. 105 °C	N 502
Ash	max. 0.1 w/w.-%	N 507

) In-house method

Typical properties

Property	Value Unit
Bulk density (powder)	0.30 g/ml
Bulk density (flakes)	0.33 g/ml
Solubility in acetone	> 50 %
Solubility trichloromethane	> 50 %
Solubility in methanol	0.4 %
Solubility in toluene	> 50 %

RASCHIG GmbH
Thomas Bomba
Phone: +49 621 5618 382
Fax: +49 621 5618 661
E-Mail: tbomba@raschig.de

RASCHIG GmbH · Mundenheimer Str. 100 · 67061 Ludwigshafen · Germany ·
Phone: +49 621 5618 0 · www.raschig.de



Product Information
18.08.2008
Page 4 of 6



IONOL® LC Polymer

Applications	
Natural and synthetic rubbers	<ul style="list-style-type: none">- prevents premature embrittlement and discoloring ⇒ good long-term elasticity and tensile strength- optimum dosages may vary between 0.5 and 1.5 phr depending on the area of use and desired degree of protection
Latices	<ul style="list-style-type: none">- powerful antioxidating and low leaching properties- mainly used in latex dip items (e.g. surgical gloves, condoms), latex extrusion goods (e.g. rubber threads)- IONOL® LC may also be used in latex calendaring/spraying items (e.g. latex foam coatings such as in laminated carpets)- optimum dosages may vary between 0.5 and 1.0 phr depending on the area of use
Elastomers as well as thermoplastic styrene copolymers (e.g. stabilisation during ABS production)	<ul style="list-style-type: none">- provides outstanding long-term stabilization and shows excellent synergistic effects when combined with secondary antioxidants (phosphites, sulfides)- optimum dosages may vary between 0.05 and 1.0 % depending on the area of use and desired degree of protection
PA (PA 6, PA 66)	<ul style="list-style-type: none">- outstanding effect versus standard additives- optimum dosages may vary between 0.5 and 1.0 phr depending on the area of use

RASCHIG GmbH
Thomas Bomba
Phone: +49 621 5618 382
Fax: +49 621 5618 661
E-Mail: tbomba@raschig.de

RASCHIG GmbH · Mundtheimer Str. 100 · 67061 Ludwigshafen · Germany ·
Phone: +49 621 5618 0 · www.raschig.de

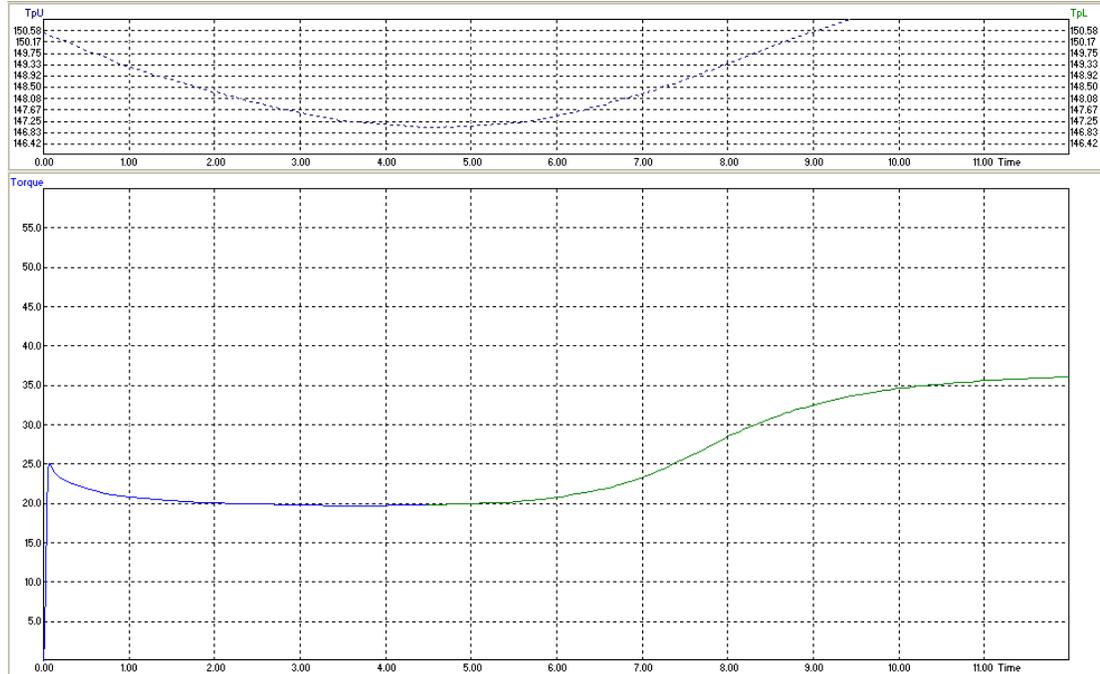


Product Information
18.08.2008
Page 5 of 6

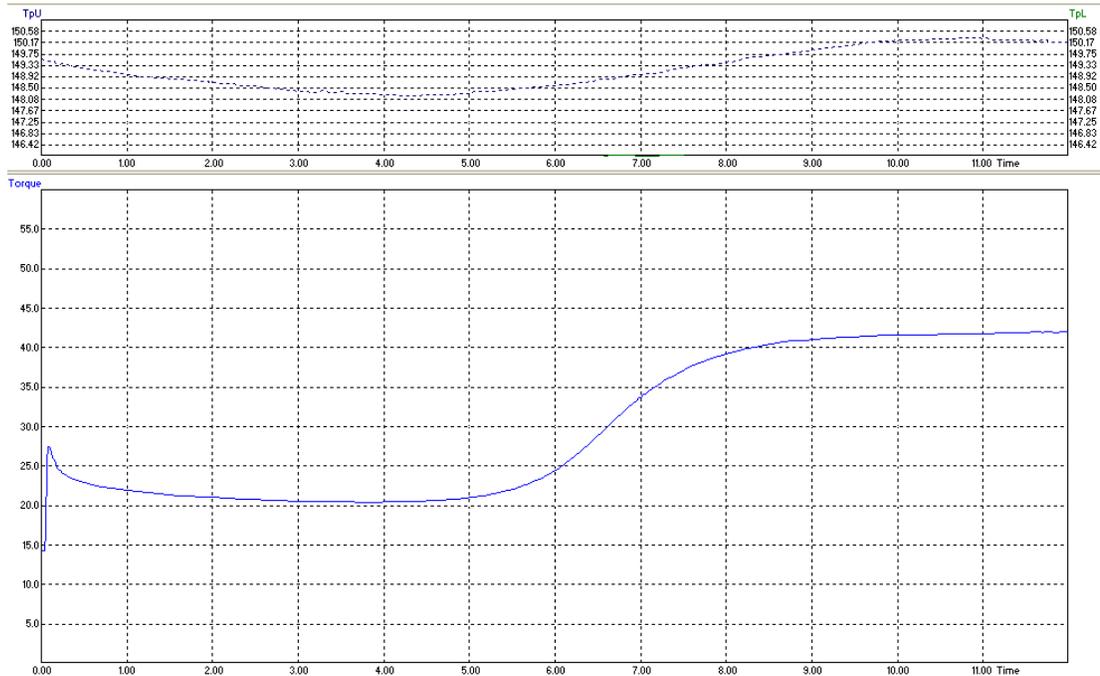
ANEXO B
CURVAS REOMÉTRICAS DE LA PRE-EXPERIMENTACIÓN

ANTIDEGRADANTE A

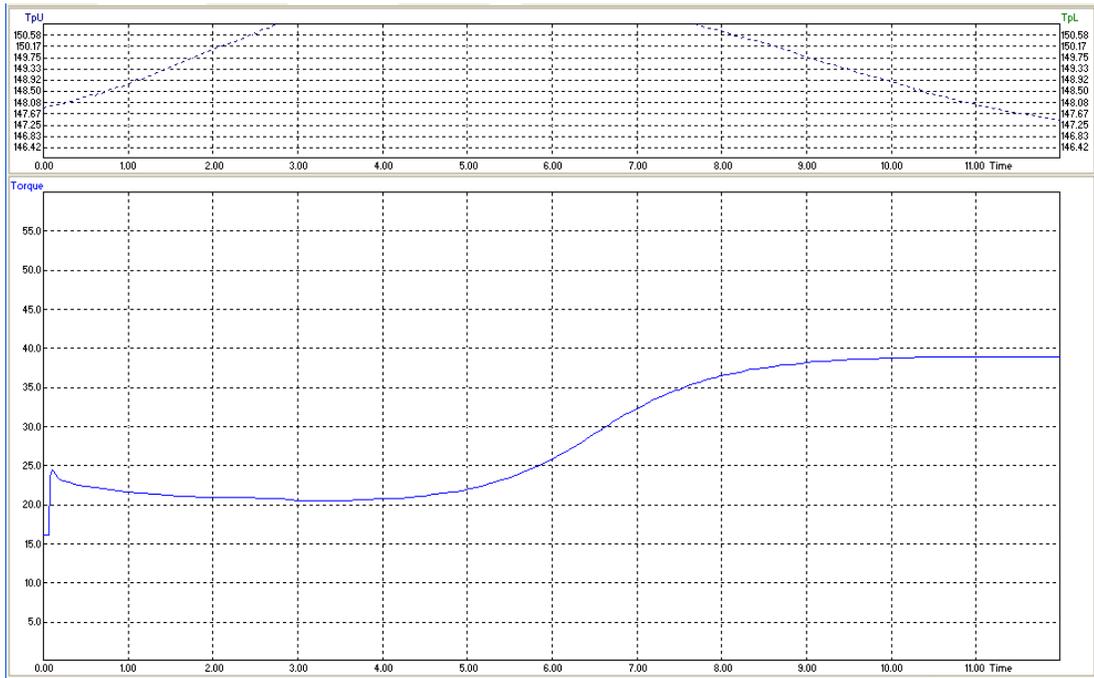
A 0,5 PHR



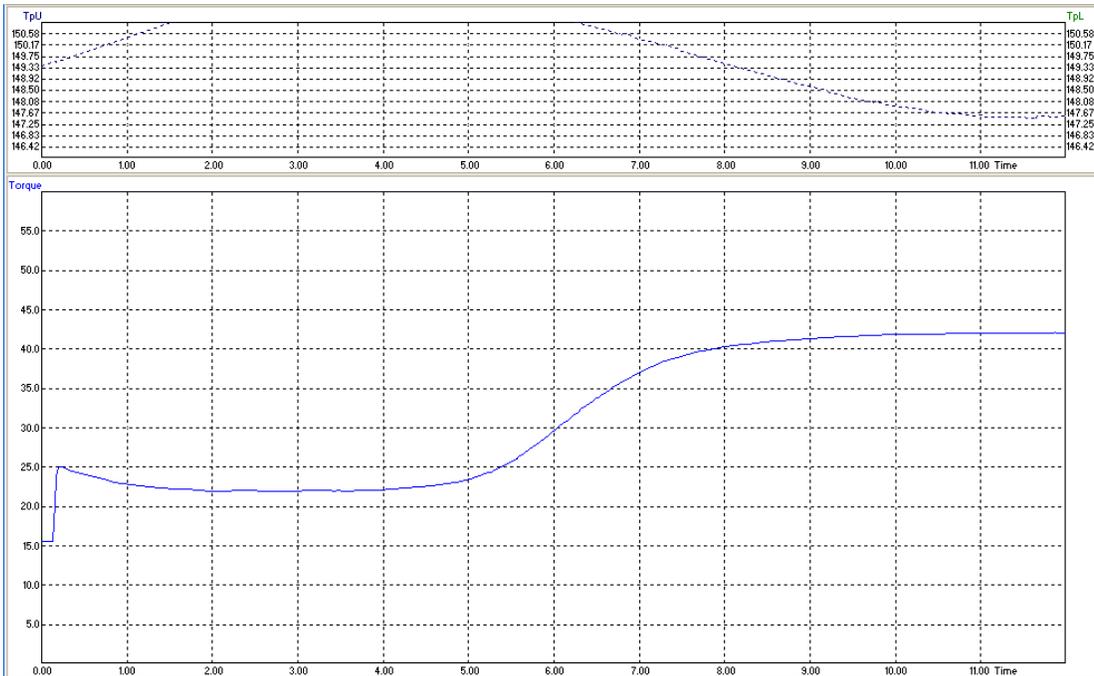
A 1,0 PHR



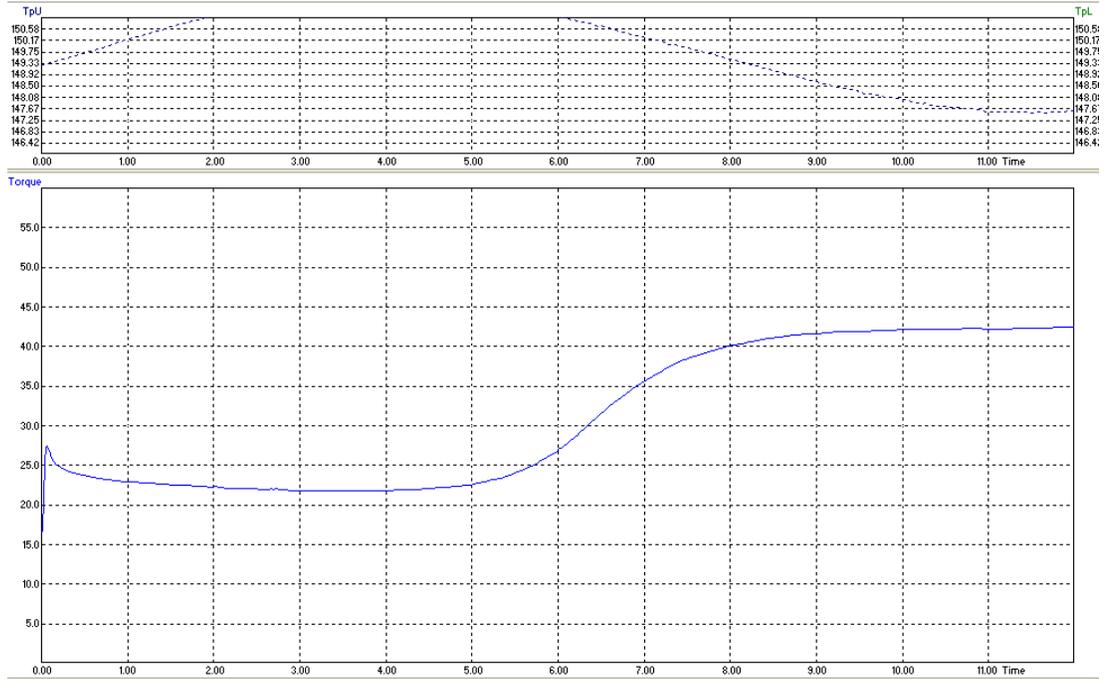
A 1,5 PHR



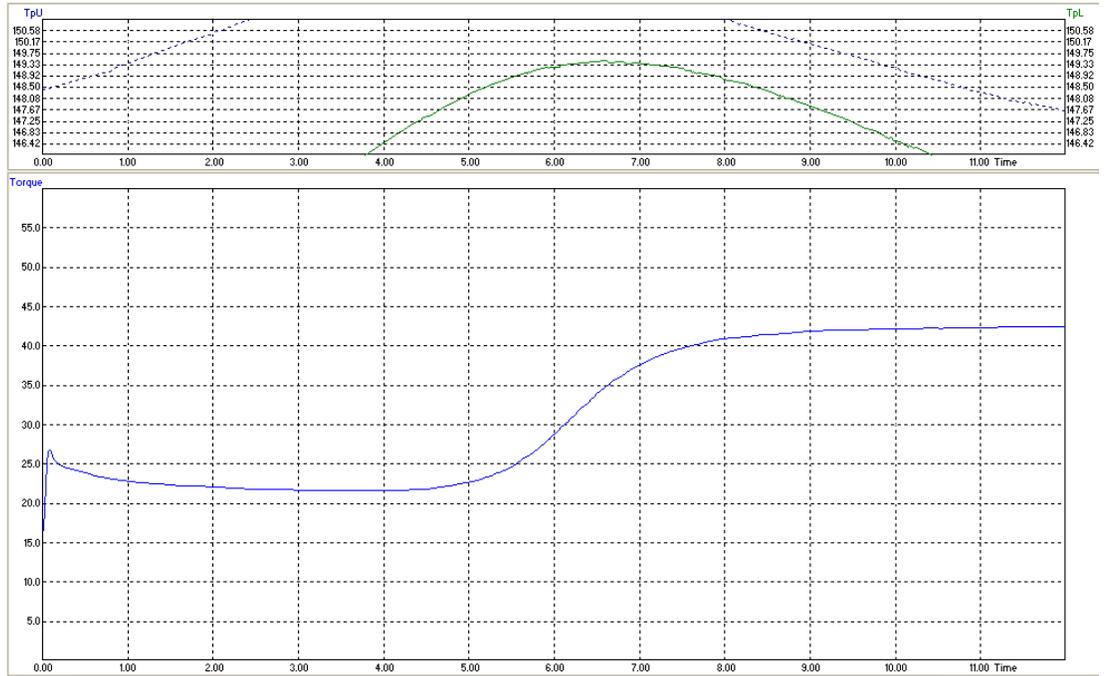
A 2,0 PHR



A 2,5 PHR

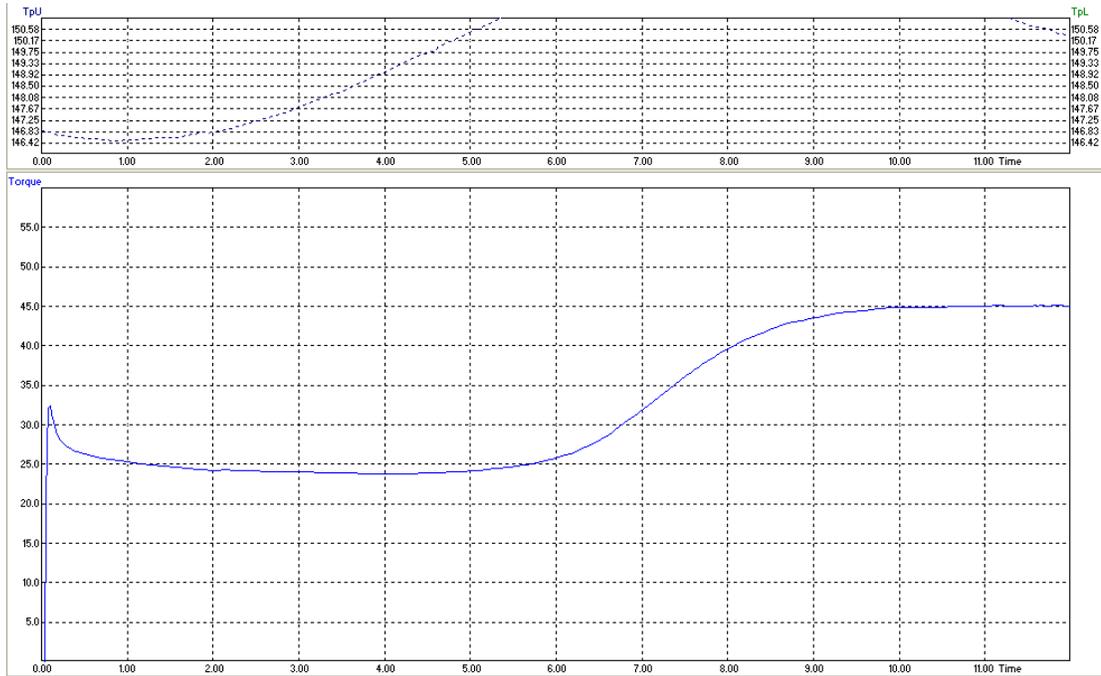


A 3,0 PHR

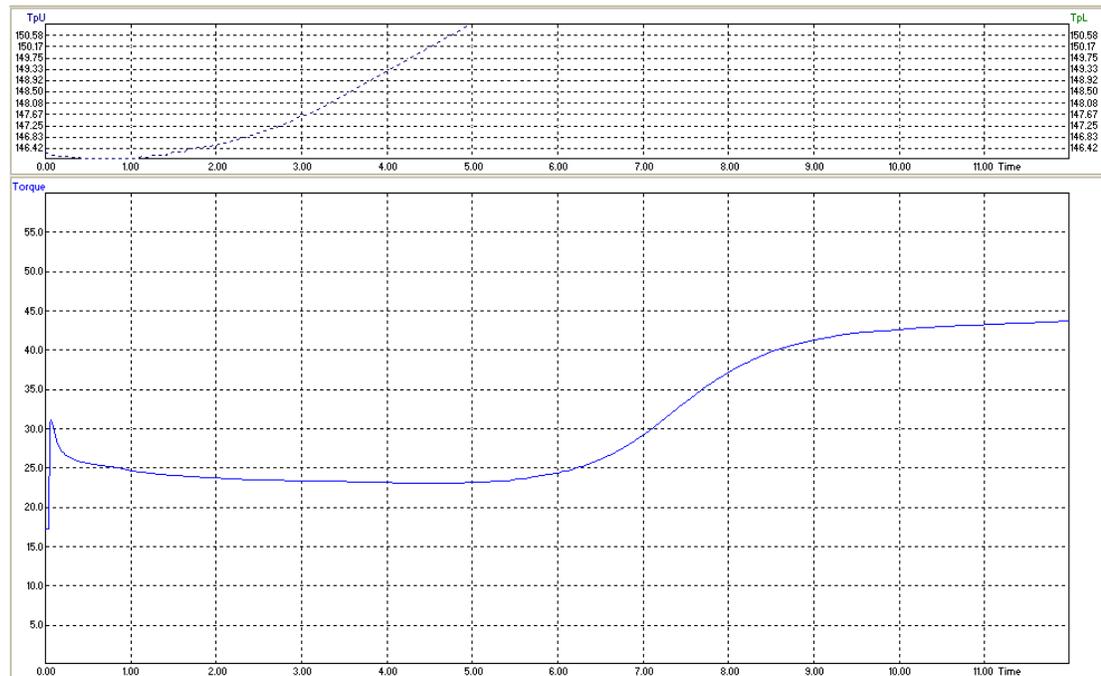


ANTIDEGRADANTE B

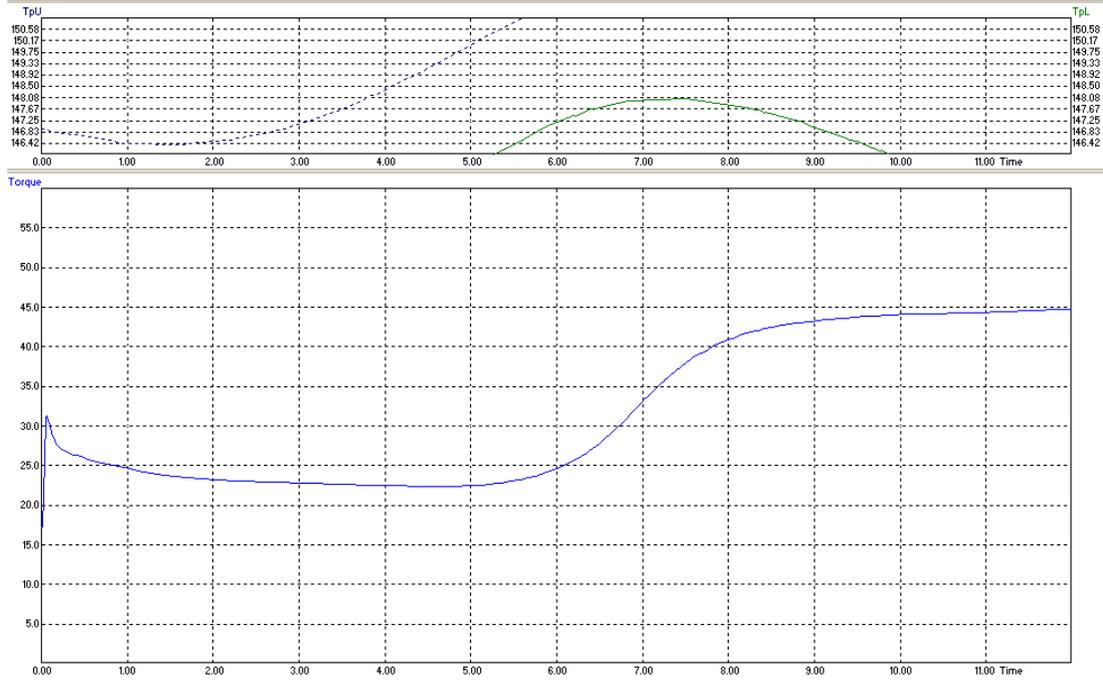
A 0,5 PHR



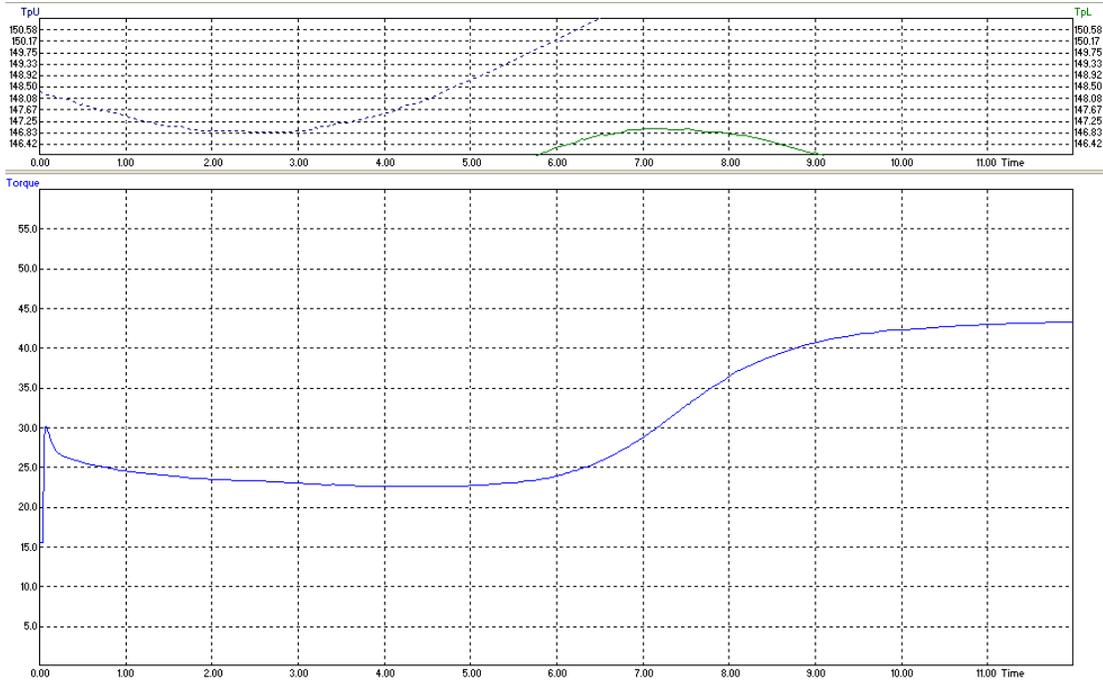
A 1,0 PHR



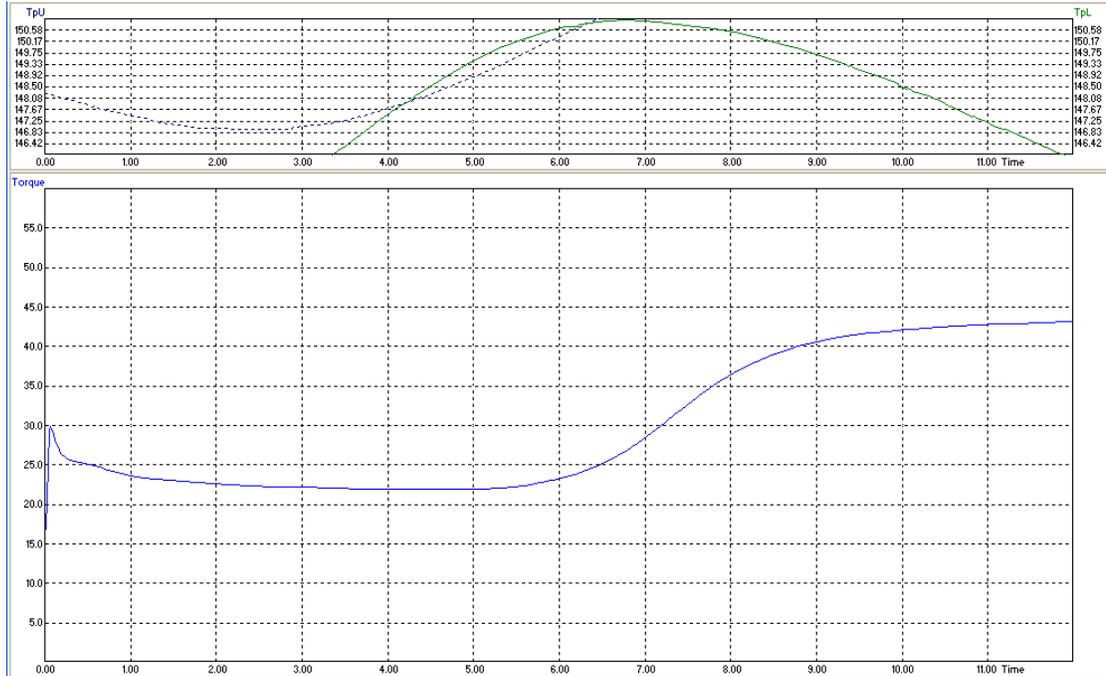
A 1,5 PHR



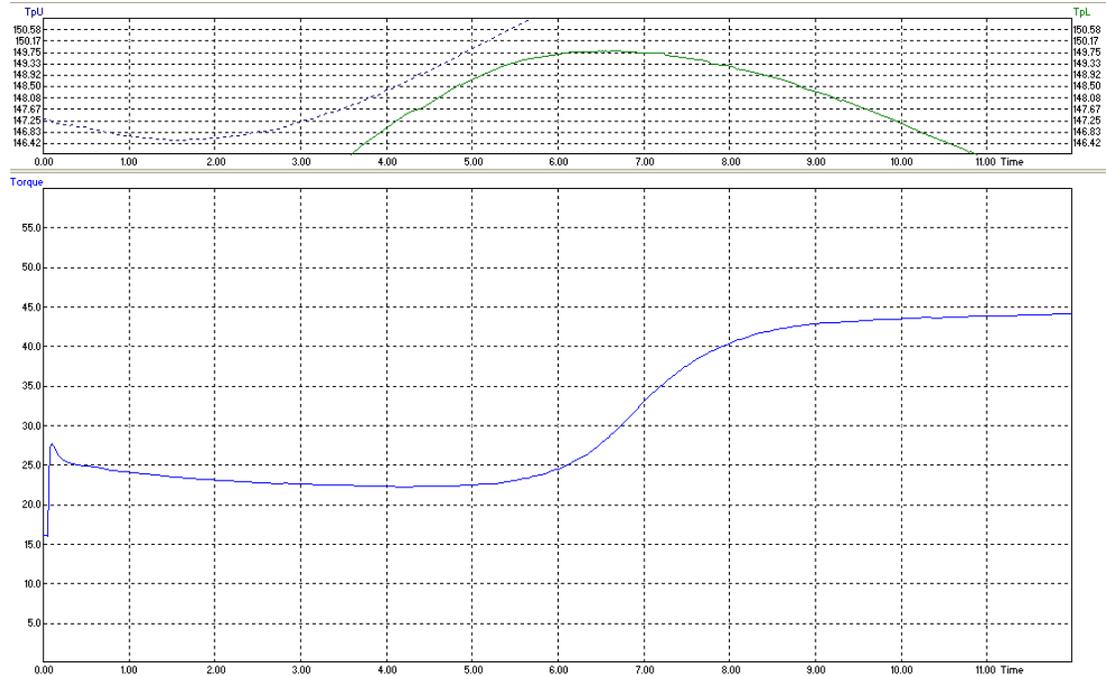
A 2,0 PHR



A 2,5 PHR

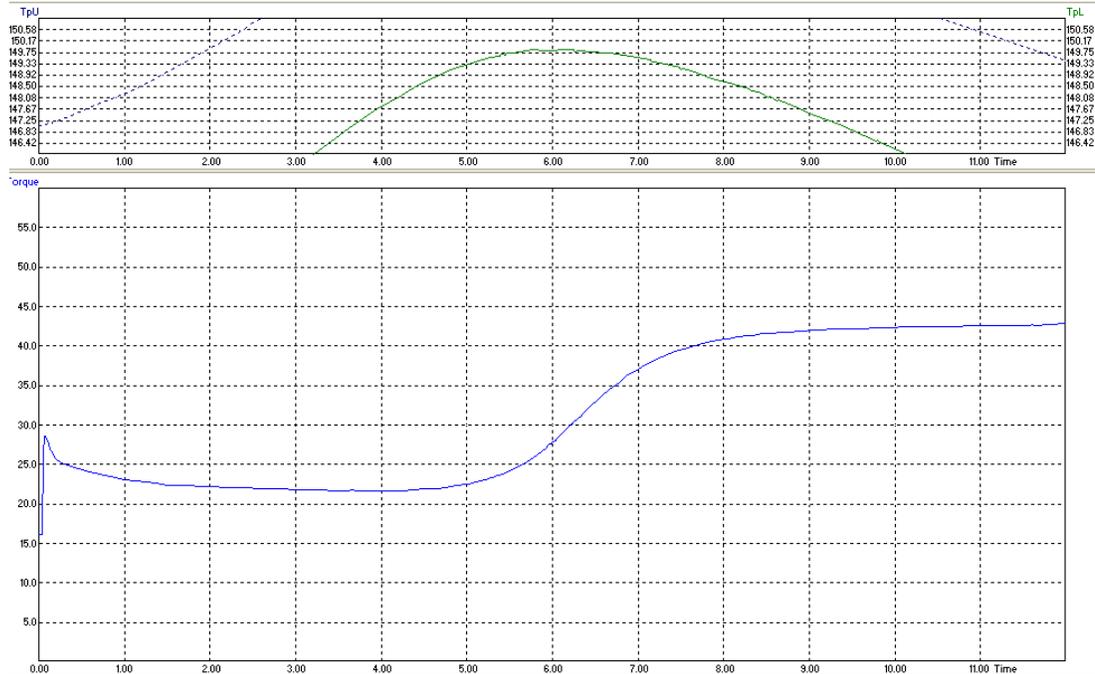


A 3,0 PHR

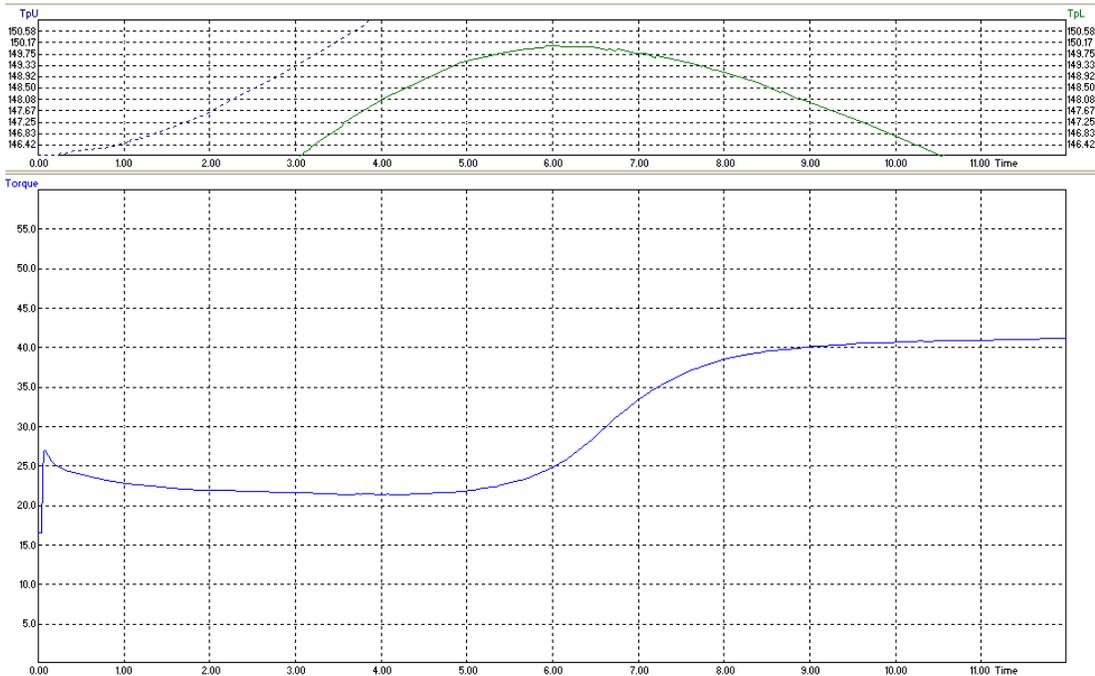


ANTIDEGRADANTE C

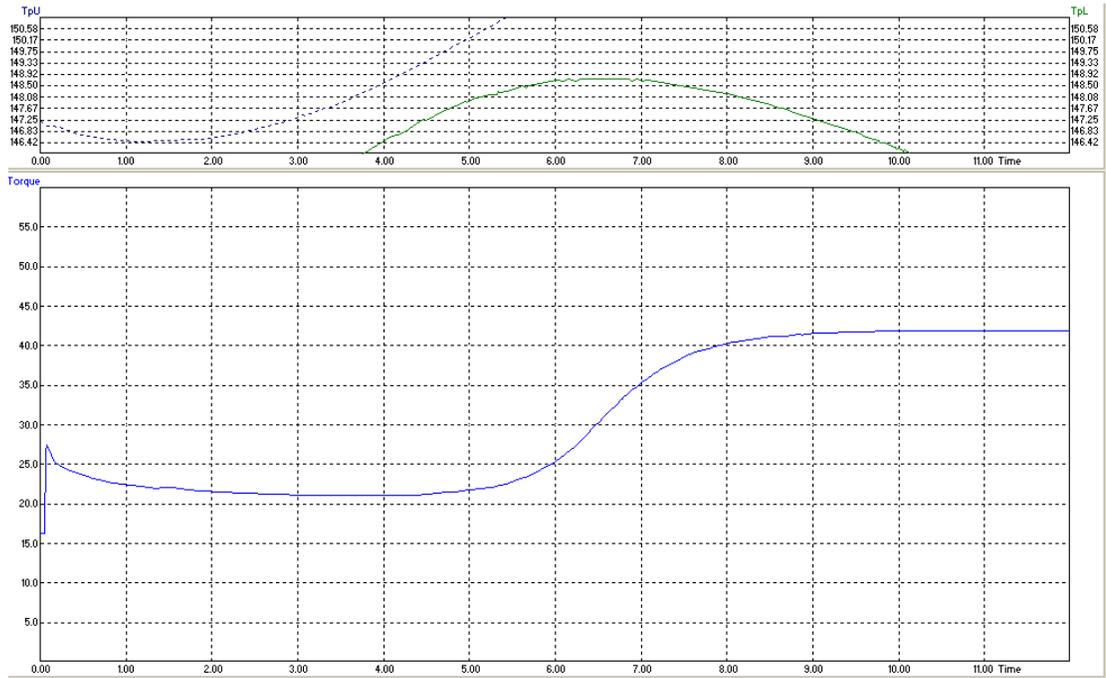
A 0,5 PHR



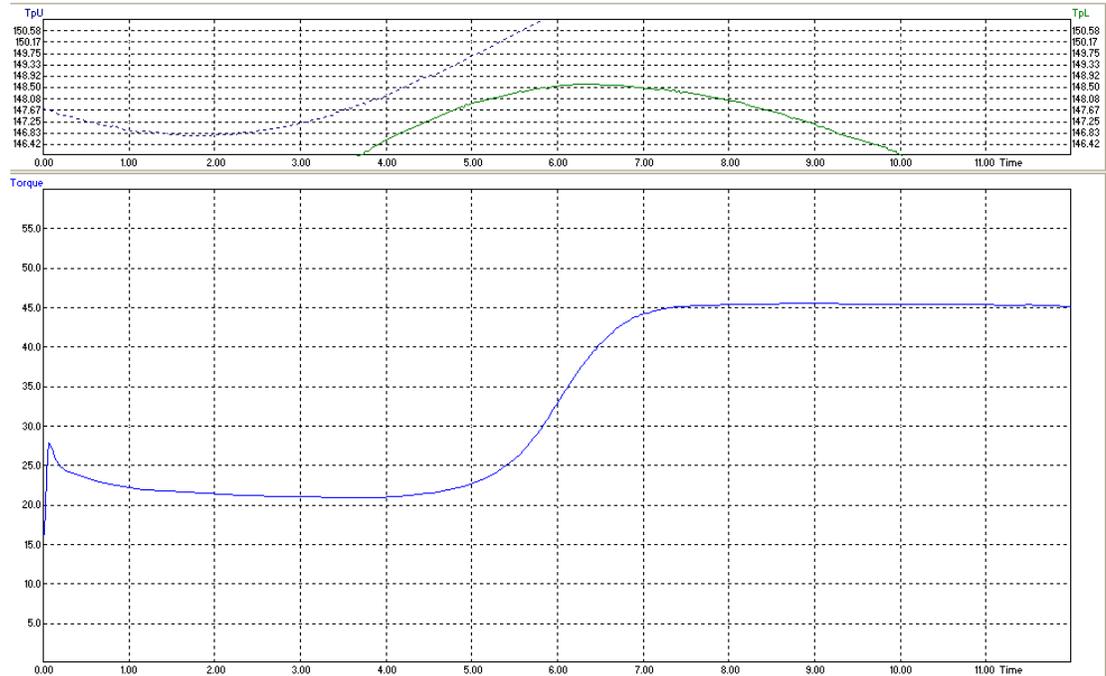
A 1,0 PHR



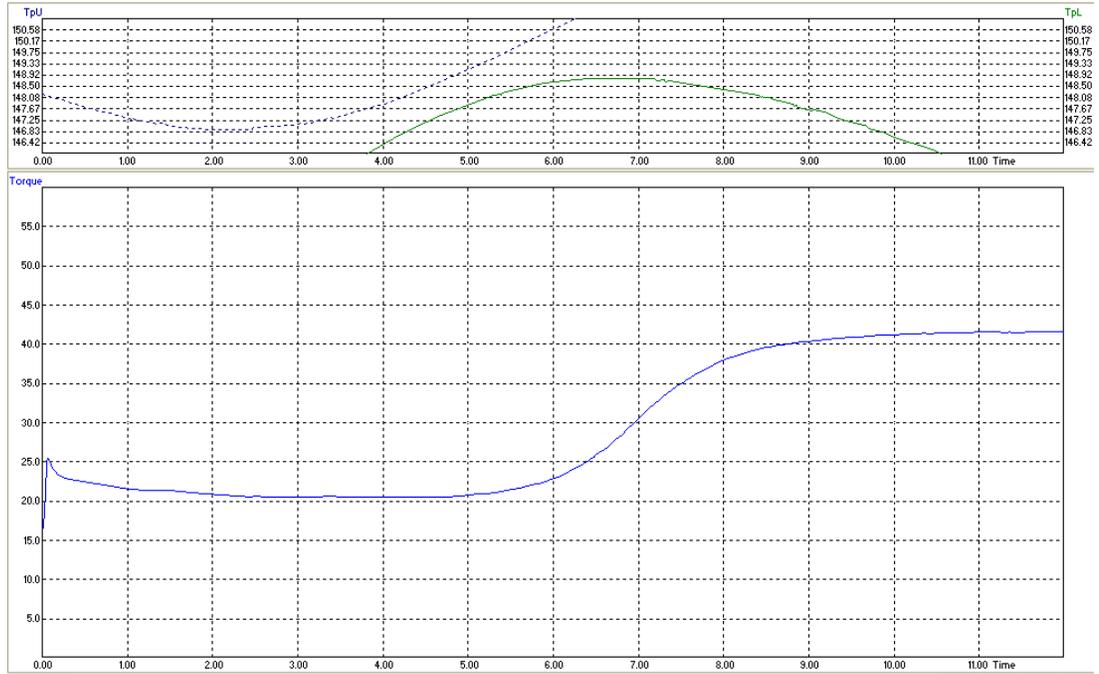
A 1,5 PHR



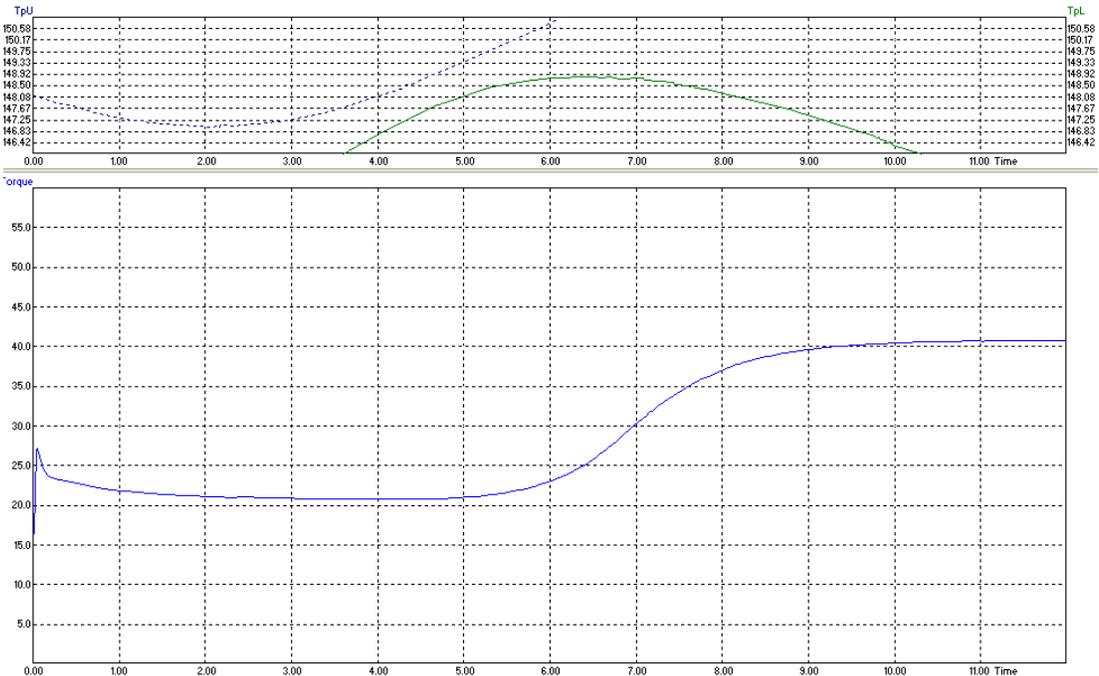
A 2,0 PHR



A 2,5 PHR

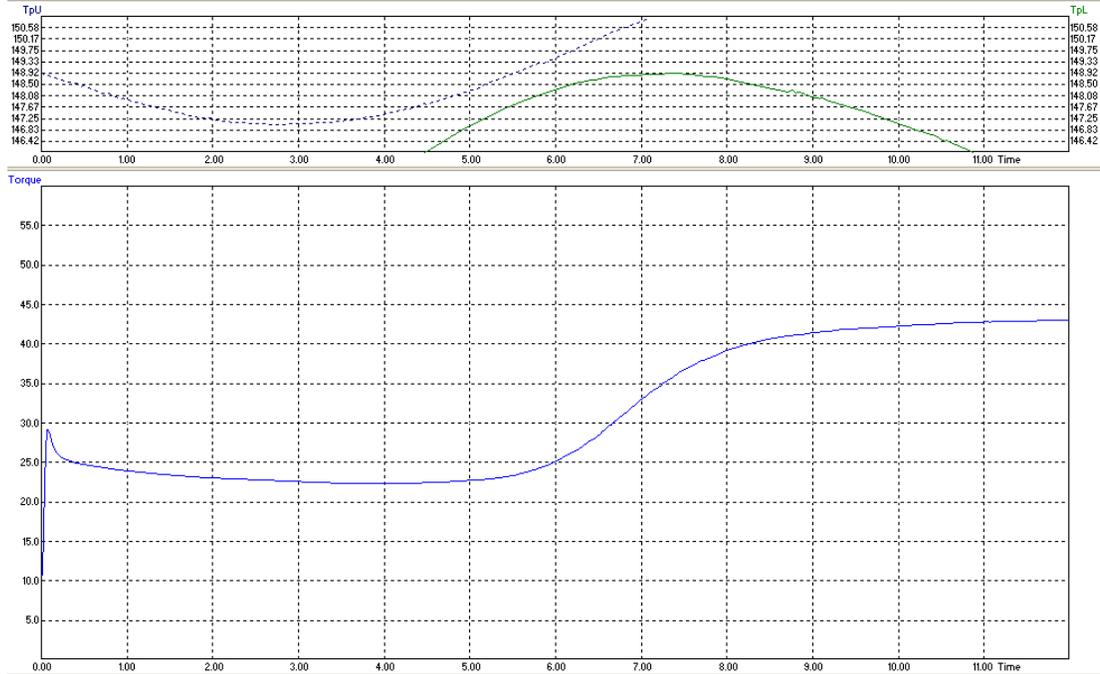


A 3,0 PHR

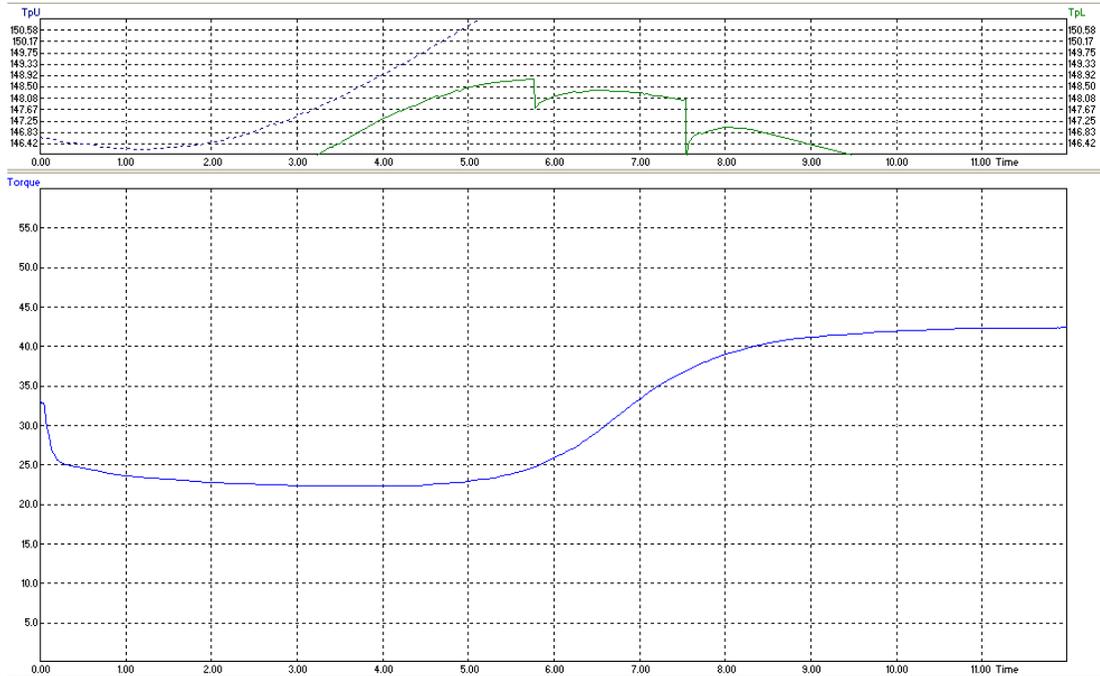


ANTIDEGRADANTE D

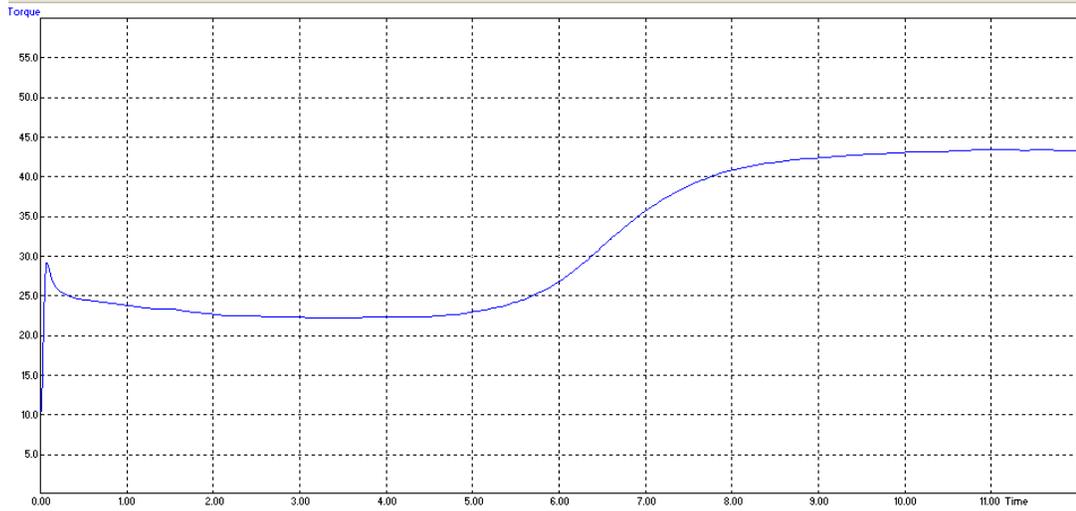
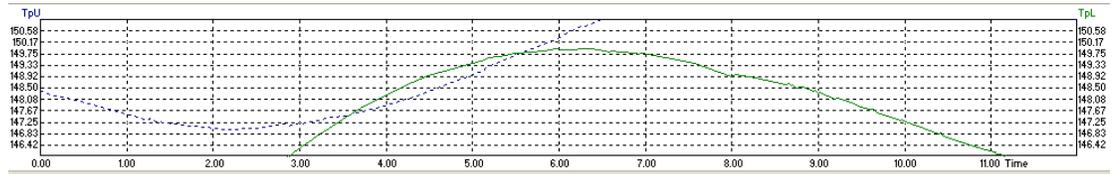
A 0,5 PHR



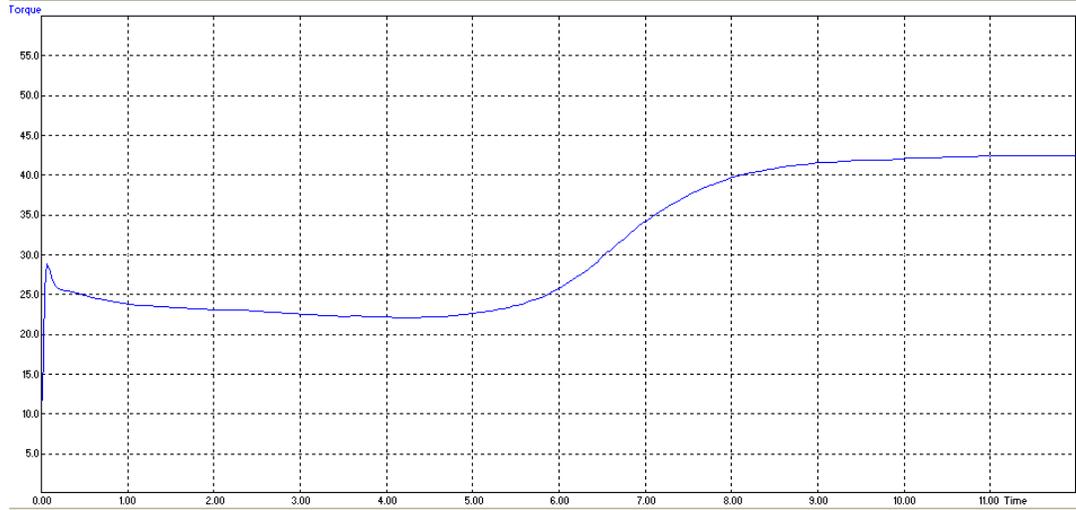
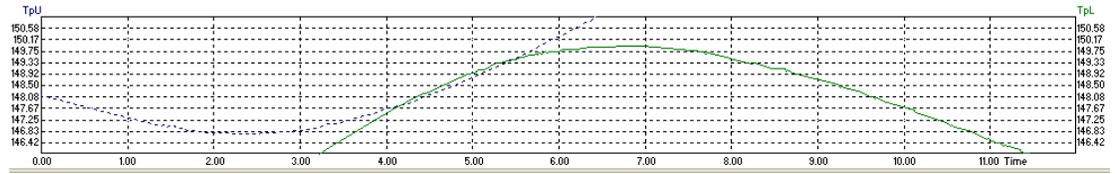
A 1,0 PHR



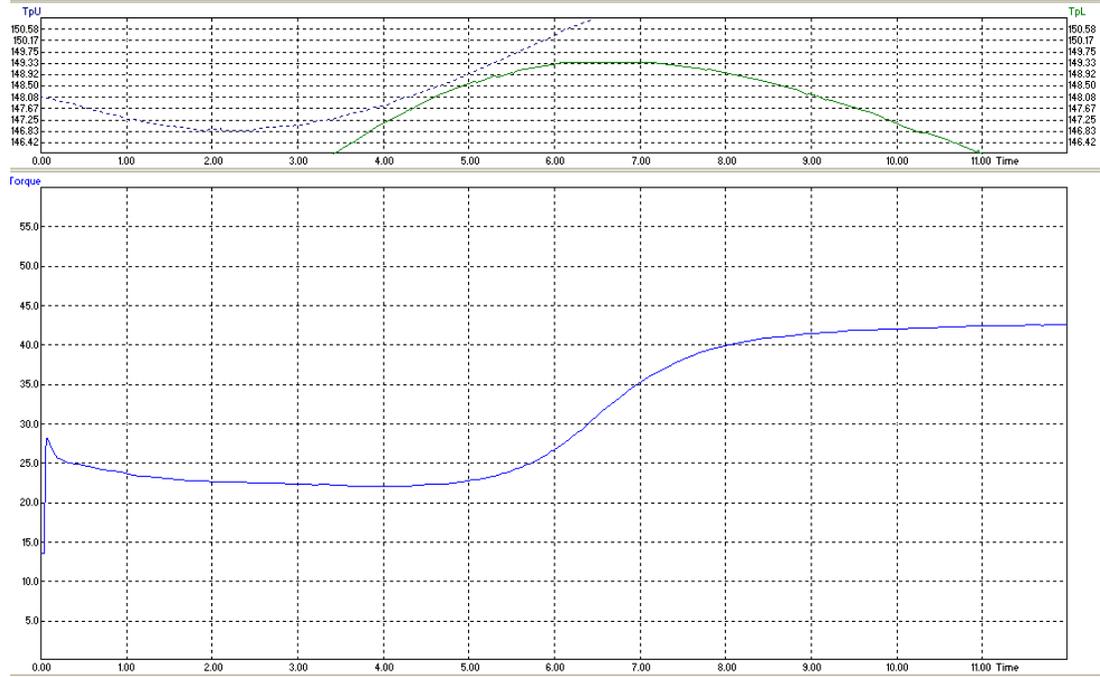
A 1,5 PHR



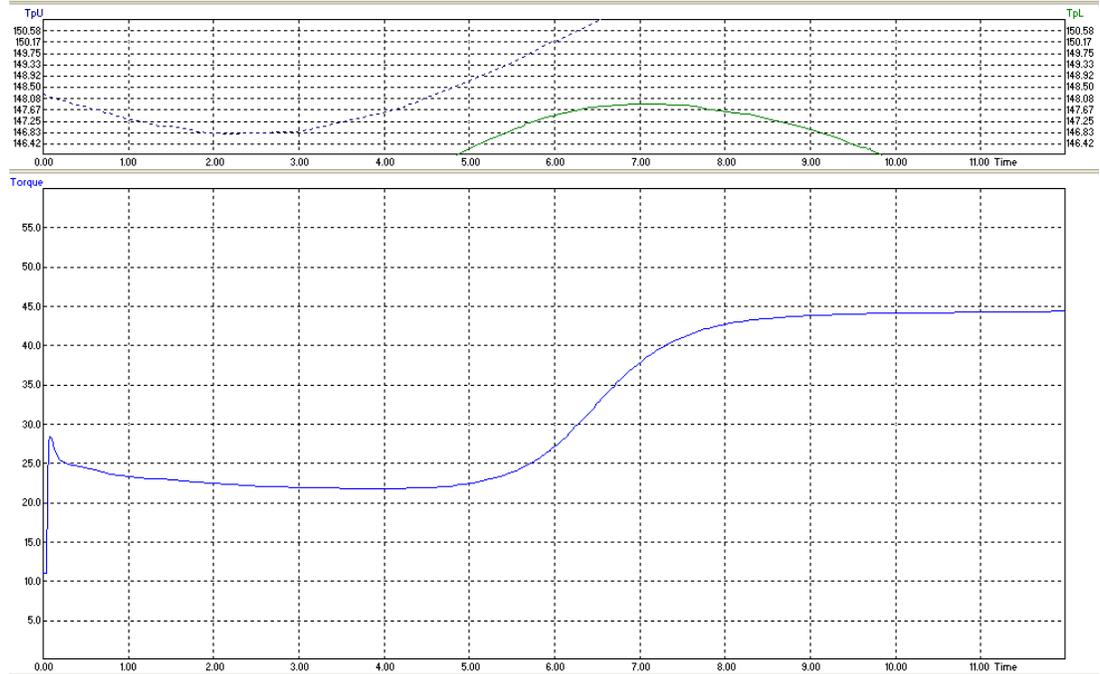
A 2,0 PHR



A 2,5 PHR

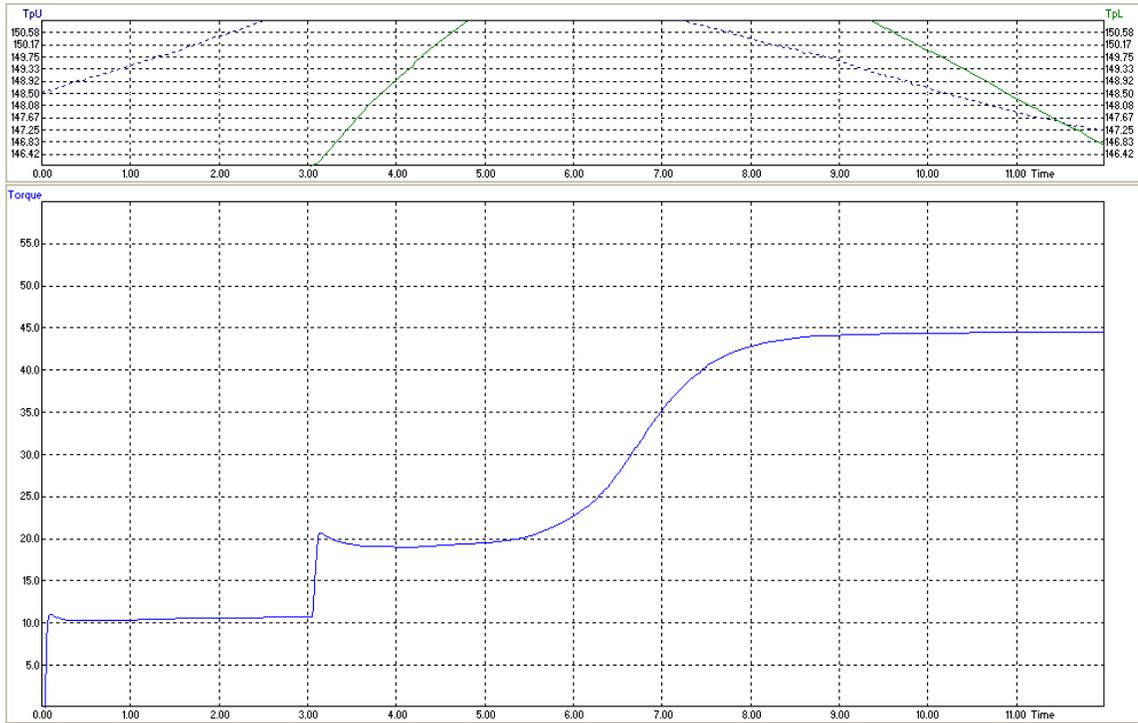


A 3,0 PHR

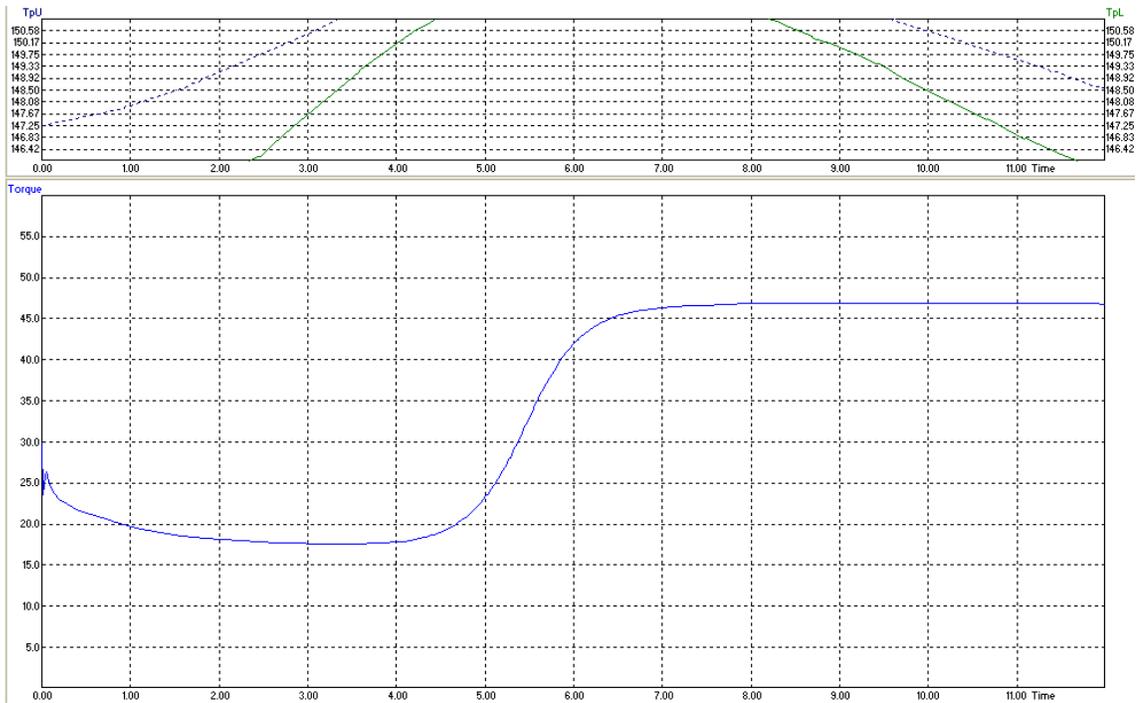


ANEXO C
CURVAS REOMÉTRICAS DE LA EXPERIMENTACIÓN

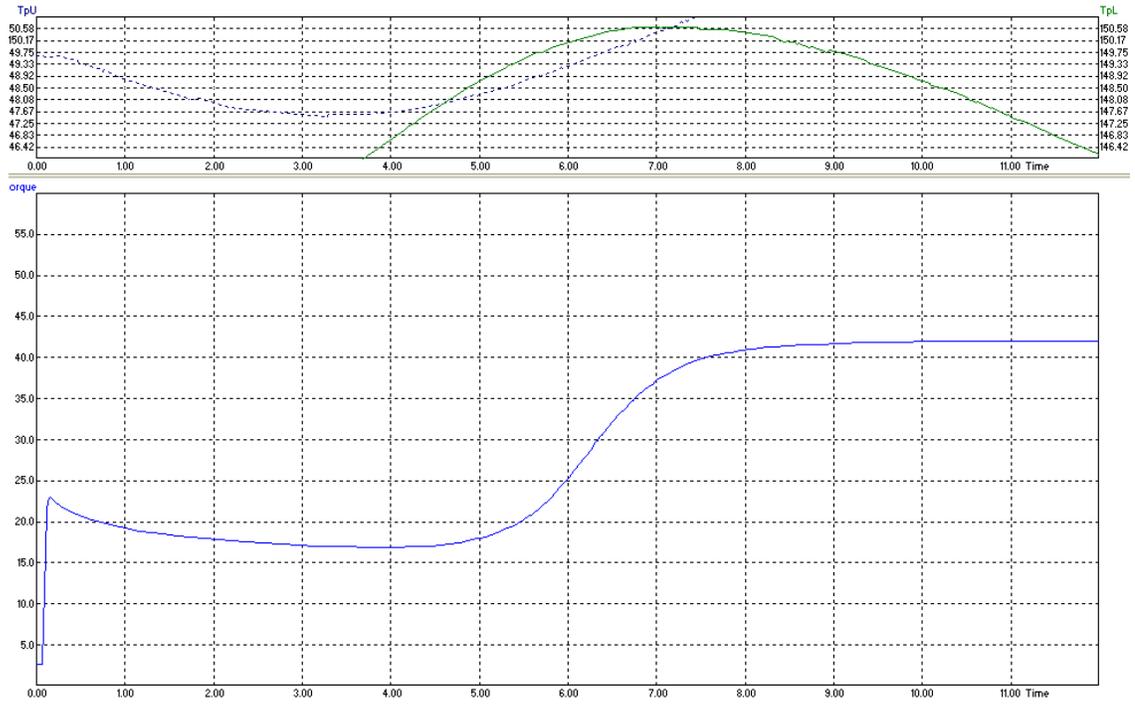
Combinación 1



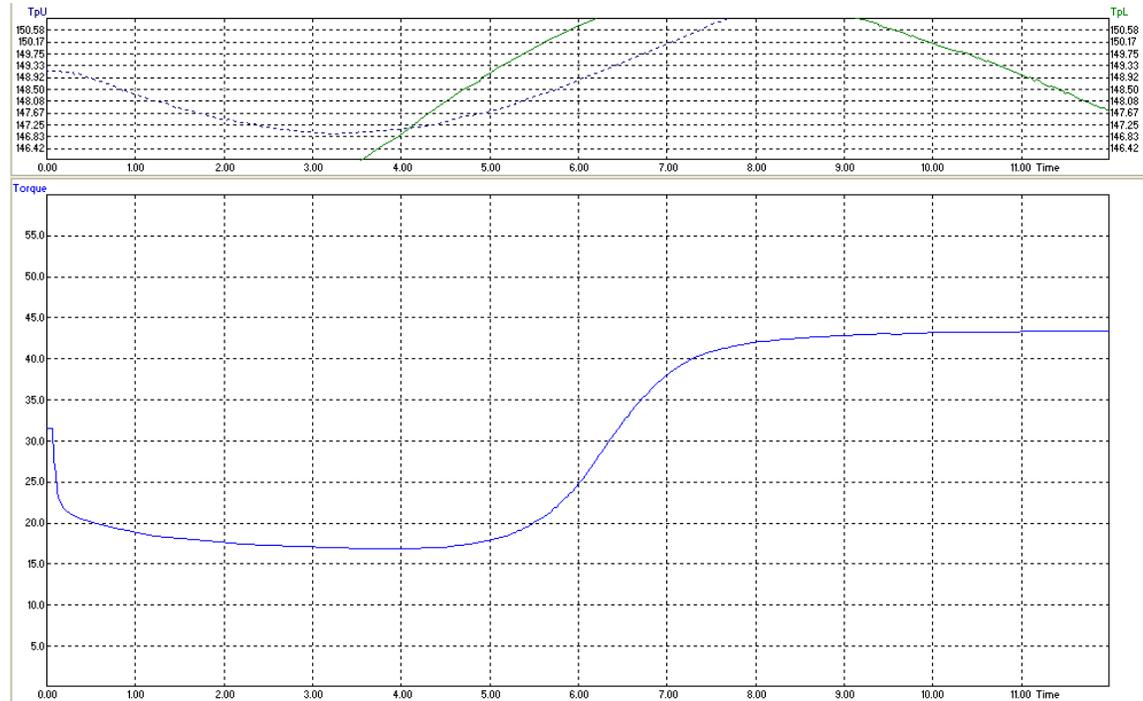
Combinación 2



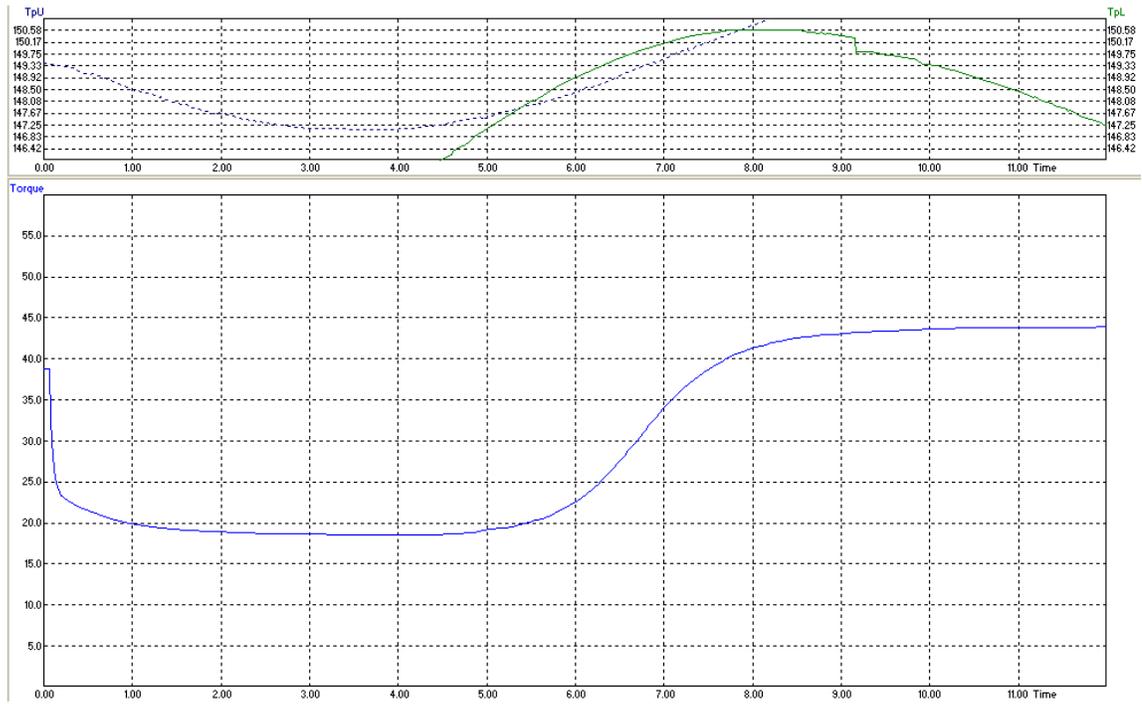
Combinación 3



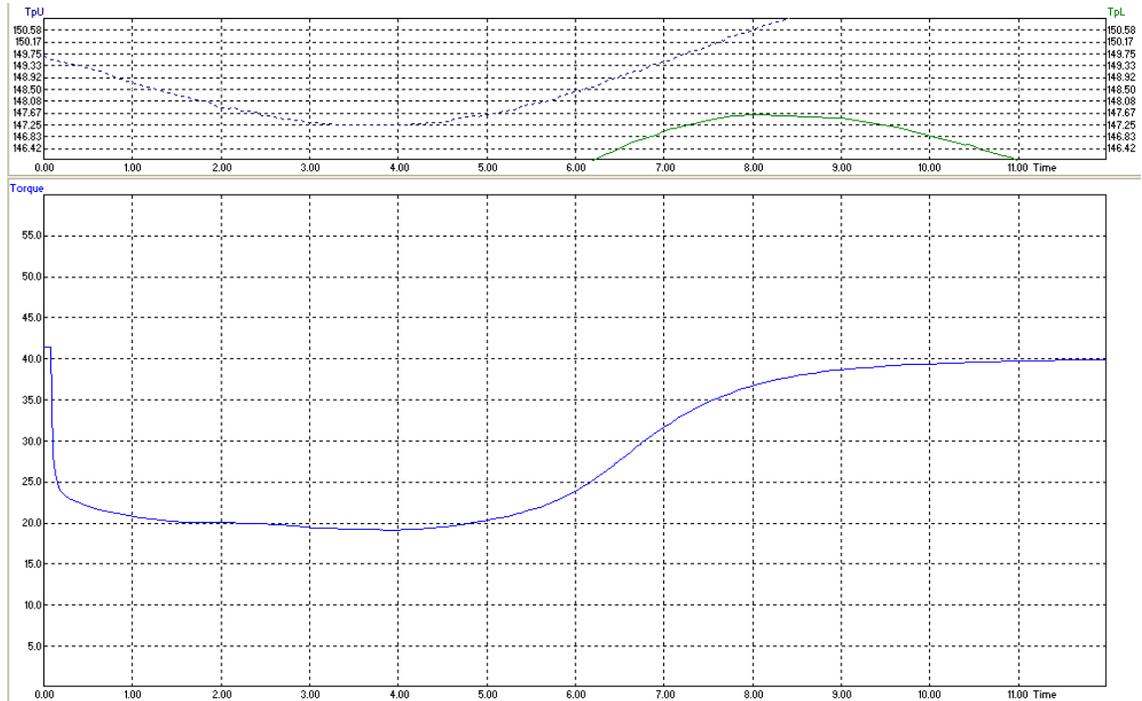
Combinación 4



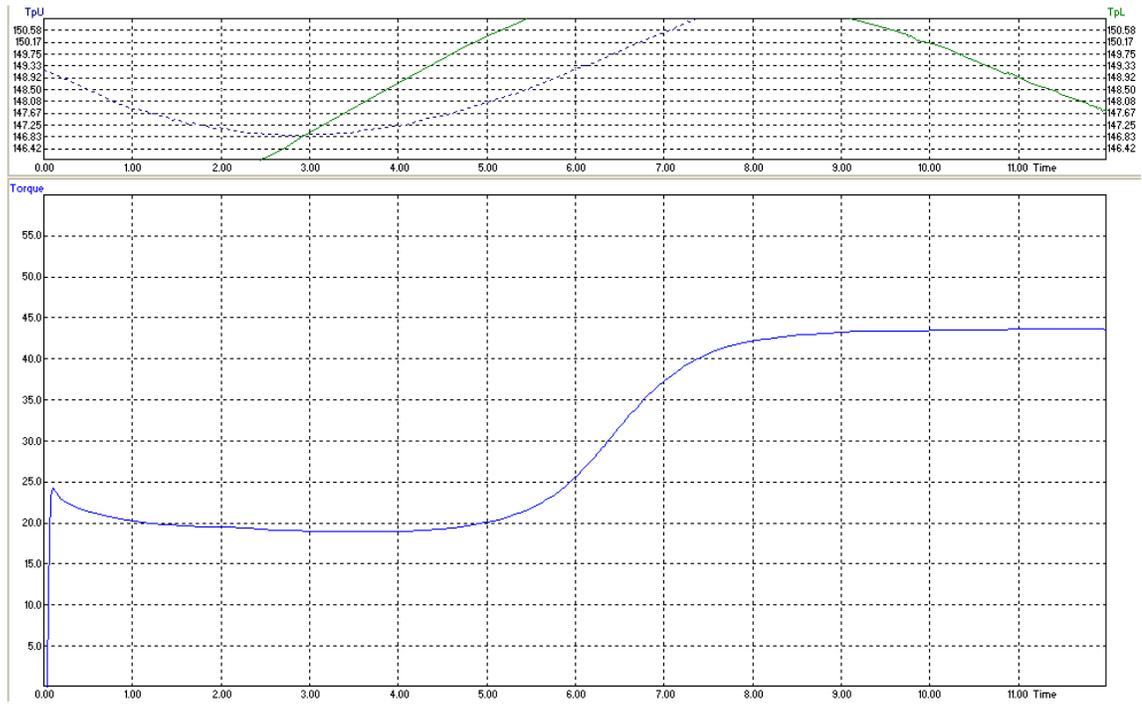
Combinación 5



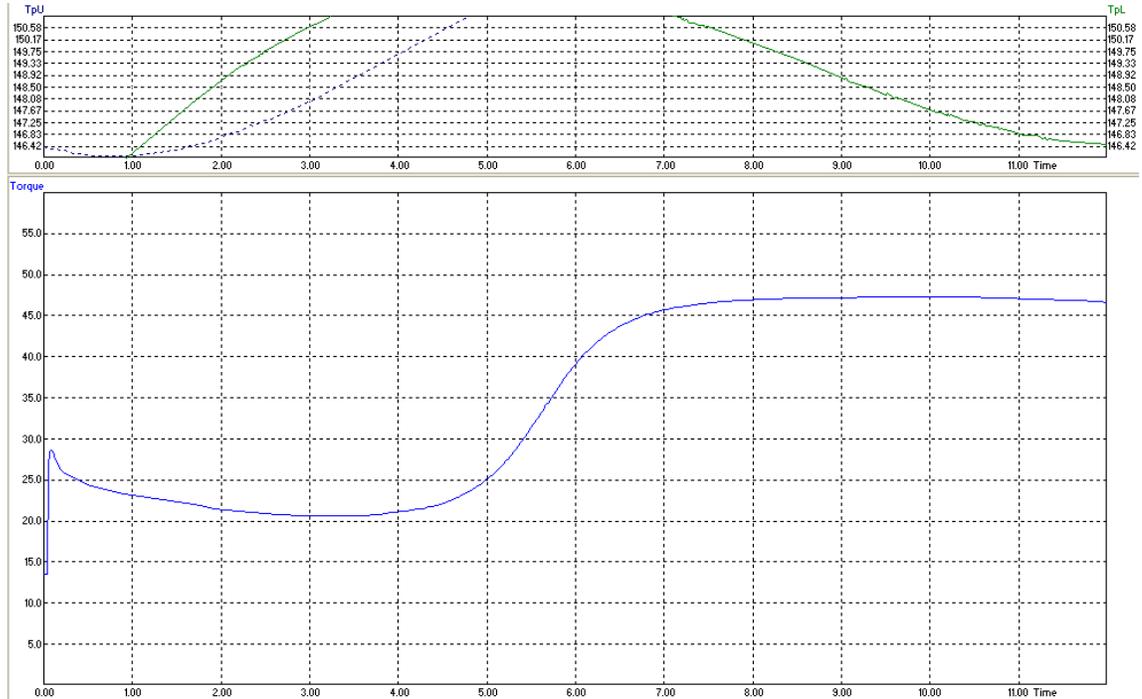
Combinación 6



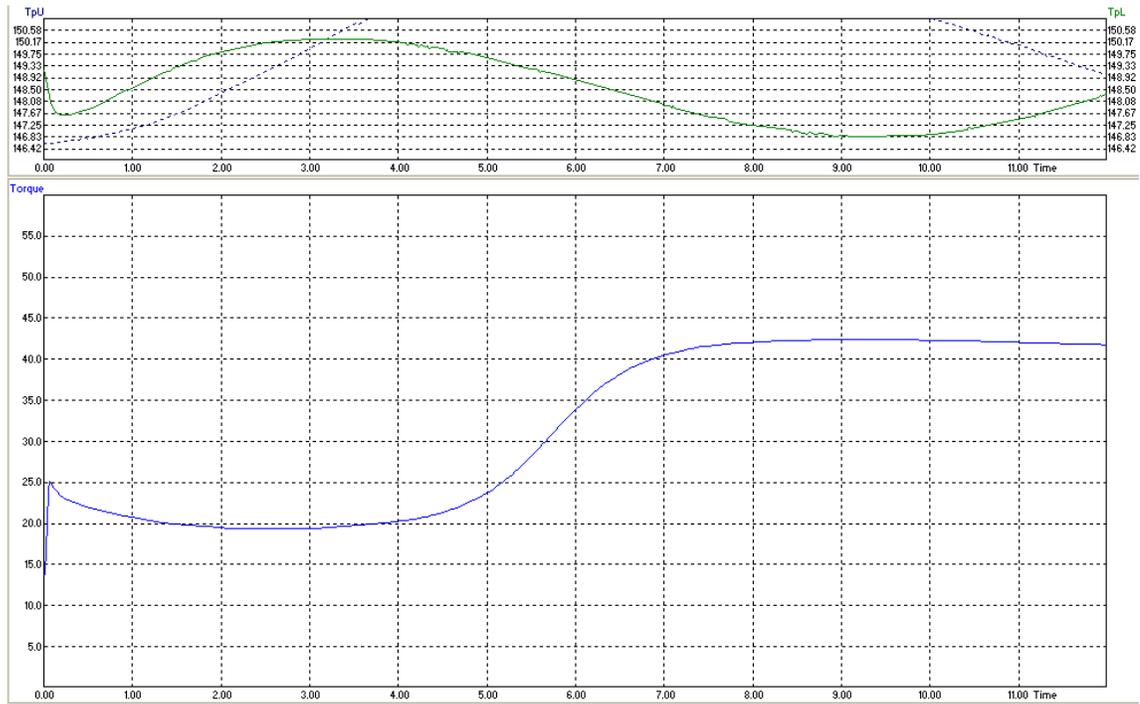
Combinación 7



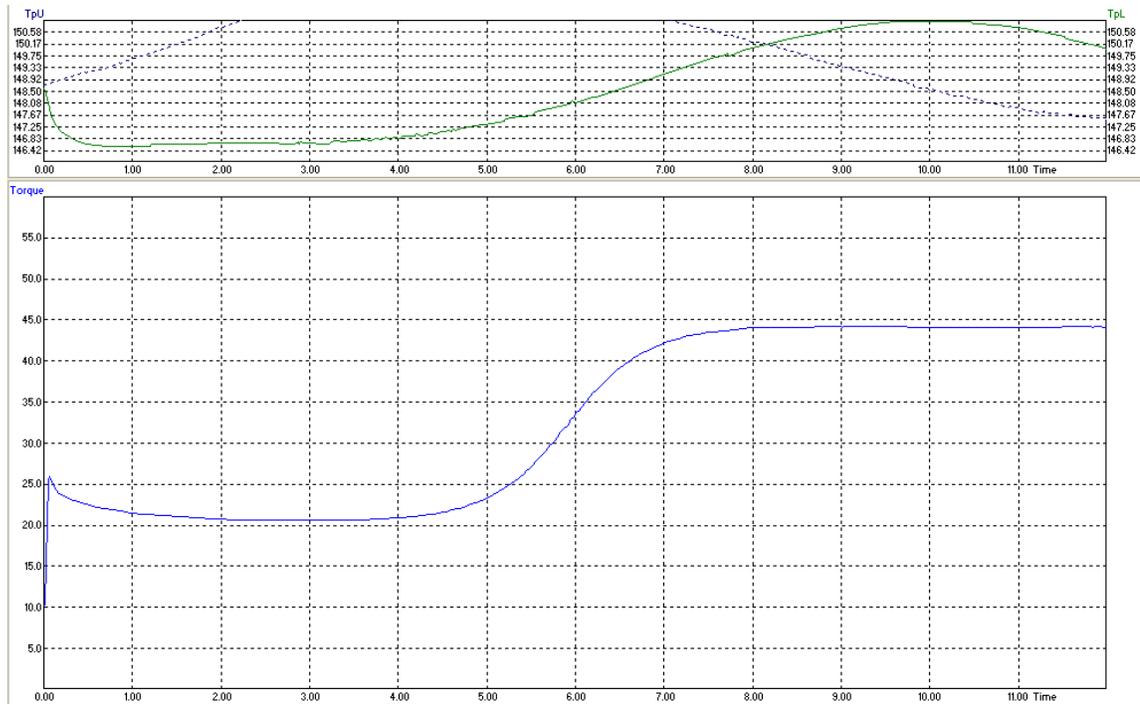
Combinación 8



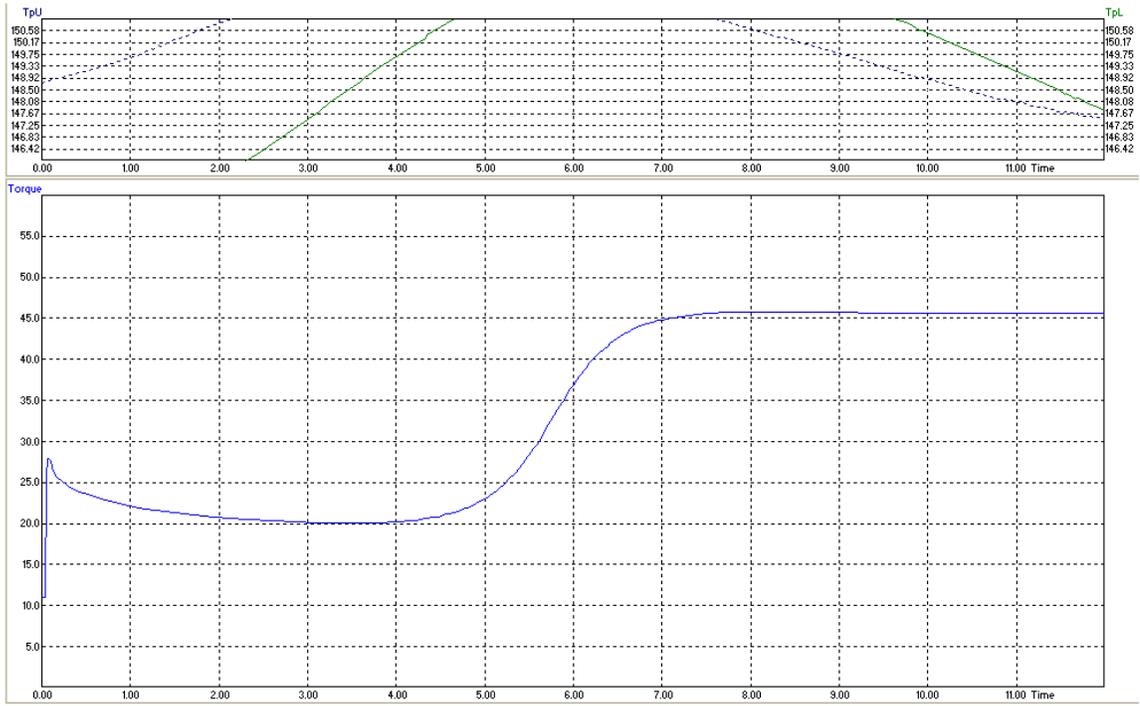
Combinación 9



Combinación 10



Combinación 11



ANEXO D
RESULTADOS DE LA MODELACIÓN DEL DISEÑO FACTORIAL

Diseño factorial de múltiples niveles

Factores: 4 Réplicas: 2
 Corridas base: 16 Total de corridas: 32
 Bloques base: 1 Total de bloques: 1

Número de niveles: 2. 2. 2. 2

Regresión factorial general: FLEXIÓN vs. A. B. C. D

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
A	2	1. 2
B	2	1. 2
C	2	1. 2
D	2	1. 2

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	15	117390	7826,0	642,14	0,000
Lineal	4	19139	4784,7	392,59	0,000
A	1	4	3,8	0,31	0,585
B	1	553	552,8	45,36	0,000
C	1	18288	18288,3	1500,58	0,000
D	1	294	294,0	24,13	0,000
Interacciones de 2 términos	6	21062	3510,3	288,02	0,000
A*B	1	8288	8288,3	680,06	0,000
A*C	1	102	101,5	8,33	0,011
A*D	1	2831	2831,3	232,31	0,000
B*C	1	14	13,8	1,13	0,303
B*D	1	270	270,3	22,18	0,000
C*D	1	9557	9556,5	784,13	0,000
Interacciones de 3 términos	4	23316	5829,0	478,27	0,000
A*B*C	1	358	357,8	29,36	0,000
A*B*D	1	16335	16335,3	1340,33	0,000
A*C*D	1	1845	1845,3	151,41	0,000
B*C*D	1	4778	4777,5	392,00	0,000
Interacciones de 4 términos	1	53874	53874,0	4420,43	0,000
A*B*C*D	1	53874	53874,0	4420,43	0,000
Error	16	195	12,2		
Total	31	117585			

Resumen del modelo

S	R-cuad.	R-cuad.	R-cuad.
	(ajustado)	(ajustado)	(pred)
3,49106	99,83%	99,68%	99,34%

AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL LUMIERES

Nosotras **HEIDY LORENA DUARTE PARDO** y **JULLY ALEJANDRA RIVERA TORRES** en calidad de titular(es) de la obra **EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LOS ANTIDEGRADANTES NO MANCHANTES DERIVADOS DE CERAS PARAFÍNICAS Y FENOLES EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA SUELA DE CAUCHO, EN CROYDON COLOMBIA S.A.**, elaborada en el año 2016 , autorizamos al **Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América** para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que nos corresponden y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como Autoras manifestamos conocer que:

- La autorización es de carácter no exclusiva y limitada, esto implica que la licencia tiene una vigencia, que no es perpetua y que el autor puede publicar o difundir su obra en cualquier otro medio, así como llevar a cabo cualquier tipo de acción sobre el documento.
- La autorización tendrá una vigencia de cinco años a partir del momento de la inclusión de la obra en el repositorio, prorrogable indefinidamente por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales del autor y podrá darse por terminada una vez el autor lo manifieste por escrito a la institución, con la salvedad de que la obra es difundida globalmente y cosechada por diferentes buscadores y/o repositorios en Internet, lo que no garantiza que la obra pueda ser retirada de manera inmediata de otros sistemas de información en los que se haya indexado, diferentes al Repositorio Digital Institucional – Lumieres de la Fundación Universidad América.
- La autorización de publicación comprende el formato original de la obra y todos los demás que se requiera, para su publicación en el repositorio. Igualmente, la autorización permite a la institución el cambio de soporte de la obra con fines de preservación (impreso, electrónico, digital, Internet, intranet, o cualquier otro formato conocido o por conocer).
- La autorización es gratuita y se renuncia a recibir cualquier remuneración por los usos de la obra, de acuerdo con la licencia establecida en esta autorización.
- Al firmar esta autorización, se manifiesta que la obra es original y no existe en ella ninguna violación a los derechos de autor de terceros. En caso de que el trabajo haya sido financiado por terceros, el o los autores asumen la responsabilidad del cumplimiento de los acuerdos establecidos sobre los derechos patrimoniales de la obra.
- Frente a cualquier reclamación por terceros, el o los autores serán los responsables. En ningún caso la responsabilidad será asumida por la Fundación Universidad de América.
- Con la autorización, la Universidad puede difundir la obra en índices, buscadores y otros sistemas de información que favorezcan su visibilidad.

Conforme a las condiciones anteriormente expuestas, como autoras establecemos las siguientes condiciones de uso de nuestra obra de acuerdo con la **licencia Creative Commons** que se señala a continuación:

	Atribución- no comercial- sin derivar: permite distribuir, sin fines comerciales, sin obras derivadas, con reconocimiento del autor.	<input type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial: permite distribuir, crear obras derivadas, sin fines comerciales con reconocimiento del autor.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial – compartir igual: permite distribuir, modificar, crear obras derivadas, sin fines económicos, siempre y cuando las obras derivadas estén licenciadas de la misma forma.	<input type="checkbox"/>

Licencias completas: http://co.creativecommons.org/?page_id=13

Siempre y cuando se haga alusión de alguna parte o nota del trabajo, se debe tener en cuenta la correspondiente citación bibliográfica para darle crédito al trabajo y a su(s) autor(es).

De igual forma como autoras autorizamos la consulta de los medios físicos del presente trabajo de grado así:

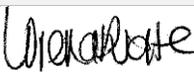
AUTORIZO (AUTORIZAMOS)	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	X	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación	X	

Información Confidencial: este Trabajo de Grado contiene información privilegiada, estratégica o secreta o se ha pedido su confidencialidad por parte del tercero, sobre quien se desarrolló la investigación. En caso afirmativo expresamente indicaré (indicaremos), en carta adjunta, tal situación con el fin de que se respete la restricción de acceso.	SI	NO
		X

Para constancia se firma el presente documento en (la ciudad), a los 01 días del mes de Agosto del año 2017.

EL(LOS) AUTOR(ES):

Autor 1

Nombres	Apellidos
Heidy Lorena	Duarte Pardo
Documento de identificación No	Firma
1026277614	

Autor 2

Nombres	Apellidos
Jully Alejandra	Rivera Torres
Documento de identificación No	Firma
1010219219	