

**EVALUACIÓN DE LA FORMULACIÓN PARA UNA SUELA DE CAUCHO
TRASLÚCIDO A PARTIR DE LA VULCANIZACIÓN CON PERÓXIDOS ORGÁNICOS
PARA LA EMPRESA CROYDON COLOMBIA S.A.**

ALICIA JULIANA GIRALDO FEO

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ
2018**

**EVALUACIÓN DE LA FORMULACIÓN PARA UNA SUELA DE CAUCHO TRASLÚCIDO
A PARTIR DE LA VULCANIZACIÓN CON PERÓXIDOS ORGÁNICOS PARA LA
EMPRESA CROYDON COLOMBIA S.A.**

ALICIA JULIANA GIRALDO FEO

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

**Director
Camilo Andrés Parra Navarrete
Ingeniero Químico**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ
2018**

Nota de aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Bogotá, Julio 2018

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Decano de Facultad

Dr. Julio César Fuentes Arismendi

Director Programa Ingeniería Química

I.Q. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

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

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por el amor, la paciencia, el apoyo, la motivación, el sacrificio y la perseverancia en el camino. Por ser mis guías y modelos a seguir, y por su incondicionalidad en cada momento de mi vida. A mis padres y mi abuela que nunca desfallecen y a mi hermano que, aunque no se encuentra más con nosotros, siempre lo recuerdo.

También agradezco a la Universidad por ofrecer las herramientas necesarias para cumplir con la meta y sueño de ser Ingeniera Química, además de las oportunidades de crecimiento profesional y laboral que brinda. Al docente Fernando Moreno por su colaboración, correcciones y dedicación para así finalizar el proceso educativo satisfactoriamente.

Gracias también al Ingeniero Camilo Andrés Parra, por su confianza y colaboración en el desarrollo de este proyecto planteado inicialmente por él; a toda la empresa Croydon Colombia S.A., al departamento técnico, especialmente al Ingeniero Fredy Ramírez, el Ingeniero Santiago Franco, Gastón Silva y Jairo Hernández por su disposición y apoyo en el laboratorio y los procesos de producción de la compañía.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	21
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 PROCESO DE FABRICACIÓN SUELAS DE CAUCHO CROYDON COLOMBIA S.A.	22
1.2 VULCANIZACIÓN	23
1.3 CAUCHOS	25
1.3.1 Caucho natural	26
1.3.1.1 Poliisopreno	26
1.3.2 Caucho sintético	26
1.3.2.1 Caucho de polibutadieno (BR)	27
1.3.2.2 Caucho estireno-butadieno (SBR)	27
1.4 REOLOGÍA	27
1.4.1 Reometría	28
1.5 COMPOSICIÓN FORMULACIÓN CAUCHO:	28
1.5.1 Base elastomérica	28
1.5.2 Agentes reforzantes	28
1.5.3 Ayudas de proceso	28
1.5.4 Antidegradantes	29
1.5.5 Sistema de vulcanización	30
1.6 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS	31
1.6.1 Densidad	31
1.6.2 Abrasión	31
1.6.3 Dureza	31
1.6.4 Resistencia a la flexión	31
1.6.5 Tensión	32
1.6.6 Rasgadura	32
1.6.7 Elongación	32
1.7 FORMULACIÓN BASE	32
1.8 DESVIACIÓN ESTÁNDAR	32
2. PRE EXPERIMENTACIÓN	34
2.1 METODOLOGÍA	34
2.1.1 Mezclado	34
2.1.2 Reometría	34
2.1.3 Vulcanización	34
2.1.4 Propiedades físicas y mecánicas	34
2.1.4.1 Densidad	35
2.1.4.2 Dureza	35
2.1.4.3 Resistencia a la abrasión	35
2.1.4.4 Resistencia a la flexión	35
2.1.4.5 Resistencia al desgarre (rasgadura)	36
2.1.4.6 Resistencia a la de tensión	36
2.2 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN CUALITATIVA DE MEZCLAS DE CAUCHO	

SIN VULCANIZAR	36
3. PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS	51
3.1 REOMETRÍA	51
3.2 DENSIDAD	52
3.3 RESISTENCIA A LA ABRASIÓN	52
3.4 DUREZA	56
3.5 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN	58
3.6 RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y ELONGACIÓN MÁXIMA	61
3.7 RASGADURA	65
3.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y SELECCIÓN DE COMPUESTOS CON MEJORES PROPIEDADES	69
3.9 FORMULACIÓN BASE	77
3.9.1 Densidad	78
3.9.2 Resistencia a la Abrasión	78
3.9.3 Dureza	78
3.9.4 Resistencia a la flexión	78
3.9.5 Resistencia al desgarre/ rasgadura	78
3.9.6 Resistencia a la tensión	79
4. VARIACIÓN DOSIFICACIÓN DE ADITIVOS	80
4.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS	80
4.1.1 Densidad	80
4.1.2 Resistencia a la abrasión	80
4.1.3 Dureza	81
4.1.4 Resistencia a la flexión	82
4.1.5 Resistencia al desgarre/rasgadura	82
4.1.6 Resistencia a la tensión	84
4.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS: CONTRASTES ORTOGONALES	86
4.2.1 Contrastes ortogonales prueba de abrasión	87
4.2.2 Contrastes ortogonales prueba de rasgadura	89
4.2.3 Contrastes ortogonales prueba de tensión	90
4.2.4 Contrastes ortogonales prueba de dureza	91
4.2.5 Conclusiones diseño de experimentos	91
5. COSTOS	94
5.1 MODIFICACIÓN CANTIDAD DE RELLENO	94
5.1.1 Propiedades físicas y mecánicas	94
5.1.1.1 Densidad	94
5.1.1.2 Dureza	95
5.1.1.3 Resistencia a la abrasión	95
5.1.1.4 Resistencia a la flexión	96
5.1.1.5 Resistencia al desgarre (rasgadura)	97
5.1.1.6 Resistencia a la tensión	99
5.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS: CONTRASTES ORTOGONALES	101
5.2.1 Contrastes ortogonales prueba de abrasión	102
5.2.2 Contrastes ortogonales prueba de rasgadura	104
5.2.3 Contrastes ortogonales prueba de tensión	105
5.2.4 Contrastes ortogonales prueba de dureza	106
5.2.5 Conclusiones diseños de experimentos	106

5.3 COSTO POR KILOGRAMO DE COMPUESTO CON MODIFICACIÓN CANTIDAD DE RELLENO	108
6. CONCLUSIONES	111
7. RECOMENDACIONES	112
BIBLIOGRAFÍA	113
ANEXOS	116

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Formulación obtenida trabajo de grado Evaluación de la producción de caucho translucido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A.	37
Tabla 2. Mezclas de caucho propuestas.	38
Tabla 3. Mezclas de caucho propuestas sin incluir caucho natural.	40
Tabla 4. Cantidades mínima y máxima de los aditivos del compuesto.	43
Tabla 5. Compuestos que cumplen con el criterio de traslucidez para vulcanización.	50
Tabla 6. t90 de los compuestos	51
Tabla 7. Resistencia a la abrasión (mm ³)	55
Tabla 8. Dureza Shore A	57
Tabla 9. Resistencia a la flexión	59
Tabla 10. Resistencia a la tensión (N)	62
Tabla 11. Elongación máxima (%)	63
Tabla 12. Resistencia a la rasgadura. Fuerza máxima (N)	66
Tabla 13. Esfuerzo máximo (N/m)	68
Tabla 14. Mezclas con mejores resultados de abrasión	69
Tabla 15. Mezclas con mejores resultados de rasgadura	69
Tabla 16. Mezclas con mejores resultados de tensión	70
Tabla 17. Mezclas con mejores resultados de dureza	70
Tabla 18. Mezclas con mejores resultados de flexión	70
Tabla 19. Mezclas con mejores resultados	71
Tabla 20. Composición formulación base.	77
Tabla 21. Abrasión formulación base en mm ³	78
Tabla 22. Dureza SHORE A formulación base	78
Tabla 23. Fuerza máxima (N) formulación base	78
Tabla 24. Esfuerzo máximo (N/m) formulación base	79
Tabla 25. Carga máxima (N) formulación base	79
Tabla 26. Elongación máxima (N/m) formulación base	79
Tabla 27. Resistencia a la abrasión (mm ³) variación cantidad de cera polietilénica en la formulación base	80
Tabla 28. Dureza SHORE A variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	81
Tabla 29. Resistencia a la flexión variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	82
Tabla 30. Fuerza máxima (N) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	83
Tabla 31. Esfuerzo máximo (N/m) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	83
Tabla 32. Carga máxima (N) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	84
Tabla 33. Elongación máxima (%) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	85
Tabla 34. Datos de abrasión diseño de experimentos	88
Tabla 35. Consolidado de resultados diseño de experimentos variación	

de cera polietilénica	92
Tabla 36. Composición formulación	93
Tabla 37. Costo de materia prima por kilogramo de compuesto traslúcido	94
Tabla 38. Dureza SHORE A variación de relleno	95
Tabla 40. Resistencia a la flexión variación relleno	97
Tabla 41. Fuerza máxima (N) variación relleno	97
Tabla 42. Esfuerzo máximo (N/m) variación relleno	98
Tabla 43. Carga máxima (N) variación relleno	99
Tabla 44. Elongación máxima (%) variación relleno	100
Tabla 45. Datos de abrasión diseño de experimentos para relleno	103
Tabla 46. Consolidado de resultados diseño de experimentos variación de relleno	107
Tabla 47. Composición formulación final	107
Tabla 48. Costo de materia prima por kilogramo de compuesto sin relleno	108

LISTA DE GRÁFICOS

	pág.
Gráfico 1. Diagrama de bloques del proceso de producción de suelas de caucho para calzado convencional en Croydon Colombia S.A.	23
Gráfico 2. Resistencia a la abrasión promedio	56
Gráfico 3. Dureza promedio	58
Gráfico 4. Resistencia a la tensión promedio	63
Gráfico 5. Elongación máxima promedio (%)	65
Gráfico 6. Resistencia a la rasgadura promedio. Fuerza máxima (N)	67
Gráfico 7. Esfuerzo máximo promedio	68
Gráfico 8. Resistencia a la abrasión promedio (mm ³) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	81
Gráfico 9. Dureza SHORE A promedio variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	82
Gráfico 10. Fuerza máxima promedio (N) variación de cera polietilénica en formulación base	83
Gráfico 11. Esfuerzo máximo promedio (N/m) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	84
Gráfico 12. Carga máxima promedio (N) variación de cera polietilénica en formulación base	85
Gráfico 13. Elongación máxima promedio (%) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base	85
Gráfico 14. Dureza SHORE A promedio variación relleno	95
Gráfico 15. Resistencia a la abrasión promedio variación relleno.	96
Gráfico 16. Fuerza máxima promedio (N) variación relleno	98
Gráfico 17. Esfuerzo máximo promedio (N/m) variación relleno	99
Gráfico 18. Carga máxima promedio (N) variación relleno	100
Gráfico 19. Elongación máxima promedio (%) variación relleno	101

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Formación de entrecruzamientos en las moléculas de poliisopreno con presencia de átomos de azufre.	24
Figura 2. Segmento de una cadena polimérica de caucho natural.	26
Figura 3. Homogenización en el molino de mezclas 1, 4, 5 y 6.	39
Figura 4. Homogenización en el molino de mezclas sin caucho natural.	41
Figura 5. Traslucidez de las mezclas colocándolas sobre papel blanco con letra A impresa.	42
Figura 6. Mezclas de caucho con adición del primer antioxidante en cantidad mínima.	44
Figura 7. Mezclas de caucho con adición del primer antioxidante en cantidad máxima.	45
Figura 8. Mezclas de caucho con adición del segundo antioxidante en cantidad mínima.	46
Figura 9. Mezclas de caucho con adición del segundo antioxidante en cantidad máxima.	47
Figura 10. Mezclas de caucho con adición del relleno en cantidad mínima.	48
Figura 11. Mezclas de caucho con adición del relleno en cantidad máxima.	49
Figura 12. Probeta para medición de resistencia a la abrasión.	52
Figura 13. Probeta en el portamuestras.	53
Figura 14. Corrida del abrasímetro	54
Figura 15. Probeta para medición de dureza	57
Figura 16. Probetas para ensayo de resistencia a la flexión	58
Figura 17. Probetas en el flexómetro	60
Figura 18. Compuesto M17C, fractura total a 16190 ciclos	60
Figura 19. Probetas ensayo de resistencia a la tensión	61
Figura 20. Probeta para ensayo de resistencia a la rasgadura	65
Figura 21. Muestras preseleccionadas con el primer y segundo antioxidante después de envejecimiento	72
Figura 22. Probetas con el primer (parte superior) y segundo (parte inferior) antioxidante después de envejecimiento	73
Figura 23. Compuesto M13 con cera polietilénica después (izquierda) y antes (derecha) de horno.	74
Figura 24. Compuesto M26C con cera polietilénica antes (izquierda) y después (derecha) de horno.	75
Figura 25. Primer antioxidante (izquierda) y segundo antioxidante (derecha) antes de horno.	76
Figura 26. Primer antioxidante (izquierda) y segundo antioxidante (derecha) después de horno.	76
Figura 27. Calzado sin uso, formulación sin relleno	109
Figura 28. Calzado luego de 3 meses de uso	110

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Cálculo desviación estándar	33
Ecuación 2. Cálculo de la densidad según NTC 456	35
Ecuación 3. Cálculo resistencia a la abrasión según NTC 4811	35

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Equipos	117
Anexo B. Reometrías	126
Anexo C. Diseño de experimentos variación de cera polietilénica	140
Anexo D. Diseño de experimentos variación de relleno	148

LISTA DE SÍMBOLOS Y UNIDADES

A= Abrasión en mm^3

BR= Caucho sintético butadieno

Dureza en SHORE A

Elongación máxima en porcentaje

Esfuerzo máximo en N/m

PHR= Partes por cien de caucho

Q= Densidad del compuesto de caucho en g/cm^3

Resistencia a la rasgadura en N

Resistencia a la tensión en N

SBR= Caucho sintético estireno-bitadieno

σ = Desviación estándar

m_1 = Masa de la muestra en el aire en g

m_2 = Masa de la muestra en el agua en g

ρ = Densidad en g/cm^3 del agua

Δm = Pérdida de masa en mg de la muestra evaluada

ρ = Densidad en g/cm^3 de la muestra evaluada

S_0 = Grado de abrasión nominal (200 mg)

S= Grado de abrasión real del patrón

GLOSARIO

ABRASIÓN: es la resistencia que tiene un material a perder masa luego de ser sometido a una fricción o rozamiento constante.

ADITIVOS: todas las sustancias agregadas a la formulación para potenciar las propiedades del material, incluye ayudas de proceso, agentes reforzantes y antioxidantes.

BANBURY: es un mezclador de gran tamaño utilizado para plastificar y homogenizar compuestos plásticos y de caucho.

CURADO: formación de entrecruzamientos en las cadenas poliméricas.

DENSIDAD: es la masa por unidad de volumen del caucho a una temperatura establecida.

DUREZA: capacidad de un cuerpo para contrarrestar la penetración de otro cuerpo con cierta resistencia.

ELONGACIÓN: es el alargamiento en el cual después de aplicar un esfuerzo de tensión continuo, en el material ocurre la rotura.

LÍMITE ELÁSTICO: es el mayor esfuerzo que se le puede aplicar a un material sin que éste sufra de una deformación irreversible.

MERO: también llamado monómero, es un compuesto de bajo peso molecular, que cuando se enlaza a otros, forma un polímero.

PEGAJOSIDAD: se refiere a la capacidad de aglutinamiento para favorecer el mezclado y homogenización de los compuestos de caucho.

PHR: medida de concentración en las formulaciones de caucho. Partes por cientos de caucho.

POLÍMERO: material de ingeniería. Macromolécula formada por unidades repetitivas (meros), se pueden formar por adición o por procesos de polimerización por pasos, en general son materiales de bajo peso molecular y facilidad de transformación física.

PROBETA: muestra sometida a ensayo.

RASGADURA: es un corte, defecto o deformación localizada ocasionada por la rotura mecánica, iniciada en un sitio de concentración de esfuerzo.

REBABA: desperdicio de material que sobresale en los bordes de la suela luego del proceso de prensado.

RESILIENCIA: es la propiedad de los materiales referida a la recuperación de la forma después de que es sometido a una fuerza de deformación siempre por debajo del límite elástico del material.

RESISTENCIA A LA FLEXIÓN: es la capacidad de un producto de caucho vulcanizado a resistir el crecimiento de grietas.

TENACIDAD: es la propiedad de los materiales para absorber o resistir fuerzas aplicadas antes de su ruptura, debida a las deformaciones o defectos causados por el impacto.

TENSIÓN: es fuerza aplicada para que una probeta sufra una rotura después de un estiramiento sobre la misma.

TRASLUCIDEZ: propiedad de un cuerpo que permite el paso de la luz.

TIEMPO DE VULCANIZACIÓN (t₉₀): tiempo en el cual el material se ha curado, en el cual la fuerza de torque máxima.

VISCOELASTICIDAD: es una característica propia de los polímeros, referida a su capacidad para retomar su forma original después de que se les aplica una fuerza.

VULCANIZACIÓN: proceso en el cual se forman los entrecruzamientos en los enlaces intermoleculares, con ayuda del agente vulcanizante y la temperatura.

RESUMEN

Este proyecto evalúa la formulación de un compuesto de caucho traslúcido para suela por medio de la utilización de caucho natural y caucho sintético, para la empresa Croydon Colombia S.A., a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos, el cual permite eliminar acelerantes y otros aditivos que manchan, permitiendo obtener la apariencia deseada del compuesto.

Inicialmente se realizaron 9 mezclas de caucho natural y sintético, variando las proporciones de cada uno, pero se observó que el caucho natural afecta el color del compuesto, por lo que se elimina; se proponen 24 mezclas más, que no incluyen el caucho natural. Debido a que todas las mezclas que no contienen caucho natural eran traslúcidas, no fue posible dar respuesta completa al primer objetivo de determinar las proporciones adecuadas de caucho sintético y natural, se solucionó con el segundo objetivo, planteando la formulación base.

Para seleccionar la formulación base, a las mezclas traslúcidas encontradas en la primera parte, se le añadió la cantidad mínima y máxima de antioxidante y relleno sugerida en la literatura y se realizaron ensayos de dureza, tensión, rasgadura, abrasión y resistencia a la flexión, para así determinar el compuesto con mejor desempeño. Se preseleccionaron 6 compuestos con resultados favorables, se sometieron a altas temperaturas para verificar su comportamiento, encontrando necesario el uso de una cera que proteja al material del calor evitando su degradación de color, adicionalmente se determinó que uno de los antioxidantes mancha el material. Se realizó una variación en la dosificación de la cera, para evaluar la factibilidad de disminuir su cantidad, pensando en disminuir el costo final del material, encontrando una formulación final. Se procede a evaluar el costo por kilogramo del compuesto, siendo este demasiado elevado, debido principalmente, al costo del relleno, por lo que se realizaron modificaciones en la formulación final, variando la dosificación del relleno para llegar, de nuevo, a una formulación final con un nuevo costo estimado a un precio razonable.

Palabras claves: Caucho, Peróxidos, Traslúcido, Cera, Relleno, Vulcanización.

INTRODUCCIÓN

Croydon Colombia S.A. es una compañía dedicada a la manufactura y comercialización de calzado deportivo y especializado para toda la familia, actualmente posee más de 15 marcas, como lo son Discovery, Los Gomosos, Royal, Machita, Feminela, La Macha, Workman, entre otras, las cuales incluyen un contrato único con la marca Disney para exclusividad de logotipo e imagen en botas de PVC para niños, botas especializadas UL Fireman para bomberos en Estados Unidos y Canadá, licitación de bota tenis para el Ejército Nacional colombiano, e incluso un contrato de distribución de botas especializadas para seguridad alimenticia con Mac Pollo. La compañía cuenta con diferentes materiales para la elaboración de sus productos, pero entre ellos se destaca el caucho como principal material para la manufactura de las suelas por su durabilidad, flexibilidad y versatilidad en los procesos de transformación. Actualmente la compañía únicamente maneja suelas opacas de colores, este proyecto propone obtener un compuesto traslúcido con adecuadas propiedades físicas y mecánicas para que sea aplicable en suelas, haciendo un especial énfasis en la abrasión y flexión por su uso y la resistencia a la rasgadura por su proceso de transformación: el moldeo por compresión y temperatura; para ello, se utiliza la vulcanización con peróxidos orgánicos ya que ofrece menor cambio de color debido a aditivos utilizados, porque no necesita de acelerantes u otros aditivos que afecten la integridad del compuesto; así como el uso de caucho sintético butadieno, por su aspecto traslúcido y de caucho sintético estireno-butadieno, por su propiedad de elongación. También se tiene en cuenta el uso de cera polietilénica para proteger el material del calor y las proporciones adecuadas de rellenos y antioxidantes para lograr un compuesto económico y de calidad.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la formulación de una suela de caucho traslúcido a través de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer la combinación de cauchos sintéticos y natural para que el compuesto sea traslúcido.
- Seleccionar una formulación base de acuerdo con los estándares de calidad de la compañía.
- Evaluar el comportamiento de la suela base formulada frente a cambios en las dosificaciones de los aditivos.
- Definir el costo por kilogramo de compuesto traslúcido para suela.

1. MARCO TEÓRICO

En el marco teórico como primera medida se explica brevemente el proceso de fabricación de suelas de caucho en Croydon Colombia S.A. para que de esta forma se tengan claros los procesos de transformación a los cuales el material se somete. Además, se exponen los conceptos fundamentales para el desarrollo del proyecto, entendiendo la base teórica y el porqué de los resultados obtenidos, debido al comportamiento del caucho.

1.1 PROCESO DE FABRICACIÓN SUELAS DE CAUCHO CROYDON COLOMBIA S.A.

Para lograr un mayor entendimiento del procedimiento de obtención del caucho traslúcido, es necesario conocer las líneas de producción general para las suelas de caucho en Croydon Colombia S.A.

Este procedimiento inicia con la recepción de materia prima para su posterior revisión y aprobación por parte del laboratorio de calidad de la compañía, luego son llevados al Banbury donde se homogenizan los cauchos naturales y sintéticos con los aditivos necesarios como lo son los antioxidantes, antiozonantes, aceites parafínicos, polietilenglicol, sílica y óxido de zinc, este molino tiene una temperatura de 150°C, lo cual favorece el mezclado, junto con el tornillo sinfín del molino. Al tener una alta temperatura de mezclado la manipulación del caucho es inviable, además, si es dejado a esta temperatura, el caucho empezará a vulcanizarse prematuramente, por lo que se hace necesario pasarlo inmediatamente después del mezclado en el molino a un túnel de enfriamiento con agua.

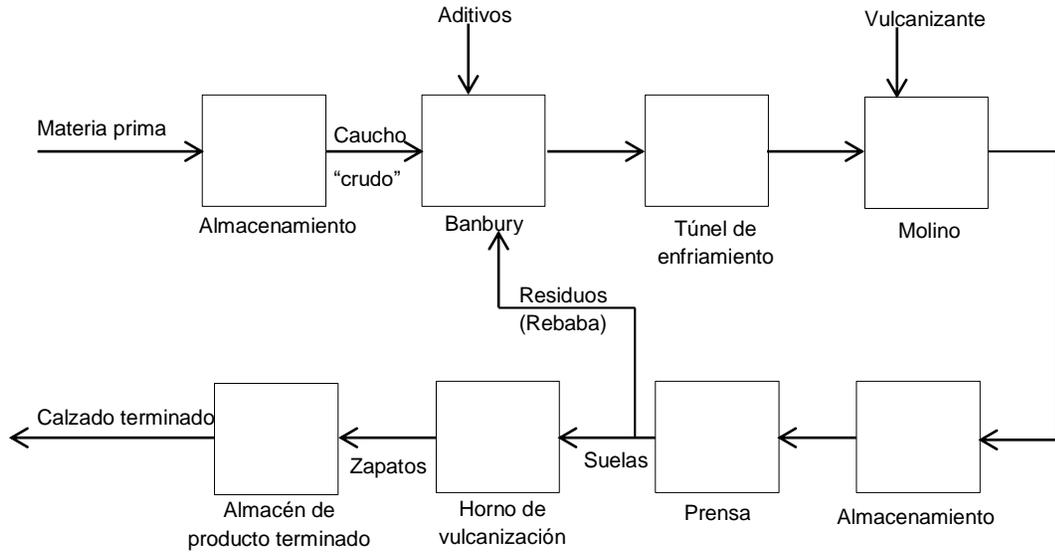
Ya estando la mezcla a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, se pasa a almacenamiento durante 24 horas.

Luego de cumplido este tiempo de reposo, se lleva un segundo molino para adicionarle el azufre que tendrá la función de agente vulcanizante, este caucho mezclado con el azufre recibe el nombre de caucho acelerado, luego pasa a un sistema de prensado que cuenta con moldes metálicos con los diferentes tamaños de suelas para así obtener el producto final. El prensado se realiza en 5 prensas a 150°C durante 5 minutos, para conseguir las suelas de los diferentes tamaños se debe pesar cantidades proporcionales del caucho acelerado para así obtener poco desperdicio, a pesar de esto se obtiene entre 8% y 10% de residuos, conocidos como rebaba, la cual es retirada de la suela y enviada al Banbury para ser reutilizada.

La suela, finalmente, es llevada a las líneas de calzado convencional donde es adherida a la capellada y se le agregan las diferentes cintas y ornamentaciones según el diseño del calzado y pasa a los hornos de vulcanización durante 50 minutos, sometido a 100 bares de presión y 150°C. El calzado terminado es empaquetado en cajas de cartón, almacenado y posteriormente distribuido a los puntos de venta.

El proceso descrito anteriormente puede verse con claridad en el gráfico 1.

Gráfico 1. Diagrama de bloques del proceso de producción de suelas de caucho para calzado convencional en Croydon Colombia S.A.



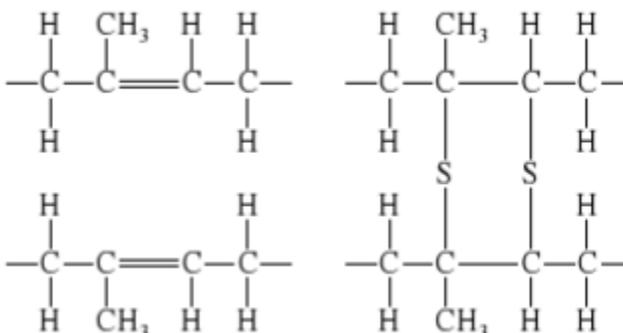
Fuente: Elaboración propia

1.2 VULCANIZACIÓN

Es el proceso químico por medio del cual las moléculas del polímero se unen mediante enlaces entrecruzados, formando moléculas más largas que restringen el movimiento molecular. En este proceso el caucho deja de ser termoplástico y se convierte en un material elastomérico. El resultado de este proceso es el rompimiento de algunos de los dobles enlaces de las moléculas de poliisopreno y la formación de enlaces entrecruzados de átomos de azufre, como se muestra en la figura 1.¹

¹ BELICZKY, Louis D. y FAJEN, John. Capítulo 80 Industria del caucho. En: enciclopedia de la OIT. Washington D. C.: D – INSHT, 2012. 2 p.

Figura 1. Formación de entrecruzamientos en las moléculas de poliisopreno con presencia de átomos de azufre.



Fuente: Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales (4a. ed).

La vulcanización del caucho puede darse a partir de la adición de azufre o de peróxidos orgánicos. La vulcanización del caucho con azufre como agente vulcanizante es la más común, aunque este es, por sí solo, un agente de vulcanización lento, por lo que durante el proceso de vulcanización se hace necesaria la utilización de altas temperaturas y grandes cantidades de azufre, teniendo como consecuencia que, tanto la eficiencia de entrecruzamiento de los enlaces de las cadenas poliméricas que conforman el caucho, como las propiedades de resistencia y envejecimiento sean limitadas; por lo mencionado anteriormente, es imprescindible la adición de acelerantes, activadores y antidegradantes que permitan disminuir las condiciones de vulcanización (temperatura, tiempo y cantidad de azufre), modificando la cinética o velocidad de reacción de la reticulación del caucho y la estabilización del producto final.²

La vulcanización en presencia de peróxidos orgánicos data desde 1915, descubierto por Ostromislenski, quien usó peróxido de dibenzoilo para vulcanizar caucho natural, la vulcanización de este caucho fue exitosa, pero el producto terminado tenía muy poca resistencia al calor. Hacia los años 50 se utilizó peróxido de dicumilo para vulcanizar caucho de silicona, polímeros saturados, silicona y poliolefinas, este procedimiento se denominó como el proceso de *Crosslinking* (entrecruzamiento), brindándole al termoplástico ciertas propiedades de los materiales termofijos y elastómeros.³

El mecanismo de reacción de la vulcanización con peróxidos orgánicos, es que éstos en presencia de calor forman el radical libre que eliminará el hidrógeno de la cadena principal del polímero, para que así exista formación de radicales poliméricos, cuando se combinan dos radicales se forma un enlace Carbono-Carbono, llamado reticulación o entrecruzamiento. Este enlace formado es más constante que el enlace Carbono-Azufre-

² ANÓNIMO. Vulcanización. Tecnología de los plásticos. [en línea], 9 enero 2012 [revisado el 22/06/2017]. Disponible en Internet: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.co/2012/01/vulcanizacion.html>

Carbono que se forma con el azufre como agente Vulcanizante, por lo que la estabilidad térmica es mayor en el caso de utilización de peróxidos, además que se formará un polímero con alta resistencia al envejecimiento y a los esfuerzos mecánicos.³

El mecanismo de reacción mencionado puede observarse con mayor claridad a continuación:



En la primera reacción (1) descrita se observa la rotura del peróxido en presencia de calor, como consecuencia de esta rotura se formarán dos radicales que al reaccionar con el polímero de la segunda reacción (2) tomarán un átomo de hidrógeno que compone la cadena, transfiriendo así el carácter de radical a los átomos de carbono, que a su vez, interactúan con cadenas vecinas formando el entrecruzamiento de cadenas (3). El sistema de vulcanización con peróxidos orgánicos presenta una gran ventaja frente al sistema de vulcanización tradicional (con azufre), esta es que no requiere de acelerantes debido a que la velocidad de vulcanización y descomposición depende únicamente de su temperatura y estructura.⁴

1.3 CAUCHOS

Son polímeros amorfos formados por macromoléculas que poseen un ligero entrecruzamiento espaciado, lo que les confiere la propiedad de elasticidad.⁵

Estos polímeros se caracterizan por:

³ RETILOX QUÍMICA ESPECIAL. Peróxidos orgánicos. [en línea], [revisado el 22/06/2017]. Disponible en Internet: http://www.retilox.com.br/espanol/peroxidos_organicos

⁴ ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del Caucho. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p. 73

⁵ BILURBINA, Luis y LIESA, Francisco. Materiales no metálicos resistentes a la corrosión. Barcelona.: Marcombo, 1990. 81 p.

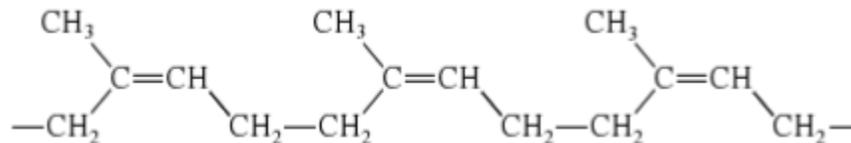
- Estirarse rápida y considerablemente bajo tensión, alcanzando altos alargamientos (500-1000%) con pequeña amortiguación
- Contraerse rápidamente, mostrando el fenómeno de recuperación.
- Recobrar completamente sus dimensiones al liberarse de la tensión, exhibiendo los fenómenos de resiliencia y baja deformación permanente.

1.3.1 Caucho natural. Es un producto vegetal procesado que se obtiene de la savia de varias especies de árboles y plantas (principalmente *Hevea brasiliensis*). Se caracteriza por no resistir a los aceites, hincharse con los disolventes y no resistir al oxígeno, ozono y luz UV.⁶

Su estructura es principalmente cis-1,4 poliisopreno mezclado con pequeñas cantidades de proteínas, lípidos, sales inorgánicas y gran número de otros compuestos.⁷

1.3.1.1 Poliisopreno. En su forma cis-1,4 poliisopreno indica que el grupo metilo de un átomo de hidrógeno esta del mismo lado del enlace doble carbono-carbono. El 1-4 indica que las unidades químicas que se repiten en la cadena polimérica están enlazadas en forma covalente en el primer y cuarto átomos de carbono. Las cadenas del polímero del caucho natural son largas, están enredadas y enrolladas, y a temperatura ambiente se encuentran en un estado de agitación continua. La curvatura y enrollamiento de las cadenas poliméricas de caucho natural se atribuyen al impedimento estérico del grupo metilo y al átomo de hidrogeno que esta al mismo lado del enlace doble carbono-carbono. La distribución de los enlaces covalentes en la cadena de polímero de caucho natural se muestra a continuación:⁶

Figura 2. Segmento de una cadena polimérica de caucho natural.



Fuente: Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales (4a. ed).

1.3.2 Caucho sintético. Polímeros sintéticos desarrollados para sustituir el caucho natural a base de diolefinas (butadieno o isopreno, principalmente), que polimerizan linealmente con transposición del doble enlace.⁸

⁶ BELICZKY, Louis D. y FAJEN, John. Capítulo 80 Industria del caucho. En: enciclopedia de la OIT. Washington D. C.: D – INSHT, 2012. 2 p.

⁷ SMITH, William F y HASHEMI, Javad. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 4 ed. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana, 2006. 531 p.

⁸ MIRAVETE DE MARCO, Antonio. Los nuevos materiales en la construcción. Reverté, 1995, 52 p.

1.3.2.1 Caucho de polibutadieno (BR). Son cauchos que se sintetizan por polimerización en disolución. Estos se pueden clasificar en dos grandes grupos: el BR de alto contenido (93-97%) de estructuras cis-1,4, preparado con catalizadores de coordinación, y el BR de medio contenido (35%), preparado con catalizadores de alquil-litio.

Estos cauchos se caracterizan por tener buenas propiedades mecánicas, pero se trabajan con dificultades, por lo que se mezclan normalmente con caucho natural y otros elastómeros sintéticos para que la mezcla no pierda cohesión y se desmenuce. También se caracterizan por su elevada resiliencia y su resistencia al frío debido a la baja temperatura de transición vítrea que tiene el polibutadieno cis-1,4 (-105°C)⁷

1.3.2.2 Caucho estireno-butadieno (SBR). Es el caucho sintético más importante, y el que más ampliamente se usa. Después de la polimerización, este material contiene de 20 a 23 por ciento de estireno. Por el hecho de que los meros de butadieno contienen dobles enlaces, este copolímero puede ser endurecido con azufre por enlaces entrecruzados. El butadieno por sí mismo, cuando se sintetiza con un catalizador estereoespecífico para producir el isómero cis, tiene aún más elasticidad que el caucho natural porque el grupo metilo unido al doble enlace en el caucho natural no existe en el mero de butadieno. La presencia de estireno en el copolímero produce un caucho más tenaz y resistente. El grupo del lado del fenilo del estireno que este disperso a lo largo de la cadena principal del copolímero reduce la tendencia de dicho polímero a cristalizar cuando se somete a altos esfuerzos.⁹

Existen distintos tipos de caucho sintético, esto depende en su polimerización, un ejemplo es el 1502, que es una mezcla de ácido resínico y ácido graso como emulsificantes, coagulado bajo un sistema de salmuera ácida estabilizado con un antioxidante no manchante, se polimeriza en emulsión, en frío y es hule no pigmentado. Otro caucho bastante utilizado en la industria es el 1205 que se polimeriza en solución, es un hule sin aceite y sin pigmentos.¹⁰

1.4 REOLOGÍA

Es una disciplina que trata de la deformación y el flujo de los materiales cuando se ven sometidos a esfuerzos. Estudia dos tipos de deformación de la materia: la deformación reversible (elasticidad) y la deformación irreversible (flujo). Las propiedades elásticas se manifiestan cuando el sólido se ve sometido a fuerzas normales, el trabajo requerido para deformar el material se almacena como energía potencial elástica que se elimina cuando el cuerpo retorna a su forma original.¹¹

⁹ SMITH, William F y HASHEMI, Javad. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 4 ed. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana, 2006. 534 p.

¹⁰ SÁNCHEZ, Saul y RAMOS, Luis. Vulcanización Y Formulación De Hules. Venezuela.: Limusa Noriega, 1999. 23 p

¹¹ URIBE, Miguel y MEHRENBARGER, Pierre. Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2010. 265 p.

1.4.1 Reometría. Prueba que permite predecir el comportamiento de los polímeros en su etapa de transformación, mediante un reómetro, con el cual, se puede conocer las propiedades del fluido (viscosidad).¹²

1.5 COMPOSICIÓN FORMULACIÓN CAUCHO

Una formulación de caucho contempla 5 grandes constituyentes que son: la base elastomérica, los agentes reforzantes, las ayudas de proceso, los antidegradantes y el sistema de vulcanización.

1.5.1 Base elastomérica. Se le conoce como base elastomérica a aquellos materiales que le confieren al producto su propiedad viscoelástica, es decir que le brindan la capacidad de recuperar su forma original casi por completo después de retirar una fuerza o carga de deformación aplicada. Está compuesta por caucho natural, caucho sintético, caucho reciclado y mezclas de caucho natural y sintético.¹³

1.5.2 Agentes reforzantes. La función de estos agentes es modificar las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas del caucho, además ayudan en el proceso y economizan los costos totales del producto. Pueden ser rellenos orgánicos, inorgánicos, fibrosos, sílicas, cargas negras y blancas.¹²

1.5.3 Ayudas de proceso. Las ayudas de proceso cobran importancia dentro de una formulación ya que sirven para reducir el tiempo y la energía utilizada en el mezclado y homogenización del caucho, además mejoran la dispersión de todos los aditivos en polvo, favoreciendo la elasticidad y procesabilidad del mismo. Las ayudas de procesos son numerosas, cada una con una finalidad diferente, a continuación se enuncian algunas de ellas:¹²

1.5.3.1 Peptizantes. Se utilizan mayoritariamente en el caucho natural ya que en el caucho sintético se necesitarían altas concentraciones, su función es incrementar la velocidad del rompimiento molecular evitando la formación de radicales libres, por consiguiente, evitan una vulcanización prematura. Se deben añadir siempre al inicio del mezclado ya que el azufre es un inhibidor para estos compuestos.¹²

1.5.3.2 Ablandadores. Se utilizan en pequeñas cantidades para que la pasta de caucho ablande durante la vulcanización y para facilitar la homogenización de rellenos con el caucho. Los principales ablandadores son el aceite nafténico, el alquitrán de pino, aceite de alquitrán de hulla, aceites vegetales y plastificantes de tipo éster.¹²

1.5.3.3 Plastificantes. Son usados para mejorar la deformación del caucho. Los que son de tipo éster se usan en cauchos nitrilo-butadieno y cloropreno para que la viscosidad de

¹² URIBE, Miguel y MEHRENBARGER, Pierre. Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2010. 277 p.

¹³ GONZÁLEZ, Concepción. Componentes involucrados en la formulación del caucho. Interempresasnet. [en línea], 22 de junio de 2017. Disponible en Internet: <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>

procesado sea óptima. Además facilitan la homogenización de rellenos de pastas rígidas y mejoran la flexibilidad a bajas temperaturas. También en los sistemas de vulcanización con peróxidos orgánicos son utilizados los plastificantes para brindar pegajosidad durante el mezclado y polimeriza durante el curado, además proporcionan rigidez y aceleración durante el curado, fomentando el entrecruzamiento de cadenas poliméricas.¹⁴

1.5.3.4 Ácidos grasos y sales. Se utilizan en pequeñas cantidades cuando el sistema de vulcanización incluye azufre, con el fin de promover la dispersión del negro de humo y otros rellenos, además para reducir la tendencia de adhesión de los rodillos del molino. Comúnmente se utiliza el ácido esteárico que además de ser usado como ácido graso funciona como plastificante, otros ácidos grasos son el estearato de zinc, el laureato de zinc y sales de zinc de alto peso molecular.¹²

1.5.3.5 Lubricantes. Los lubricantes usados son aceites de petróleo, que además de cumplir funciones de lubricantes, sirven como extendedores para disminuir el costo de la pieza de caucho. Para el caucho SBR se adicionan los lubricantes en pequeñas cantidades durante el mezclado, junto con el relleno para así ablandar la pasta durante la vulcanización. Dentro de los lubricantes se encuentran los aceites aromáticos que favorecen la dispersión del negro de humo durante el mezclado, pero decoloran el caucho, además disminuyen la resistencia al calor y a la radiación ultravioleta; los aceites parafínicos que no son tan eficientes como los aromáticos pero traen menos efectos adversos en el caucho respecto al envejecimiento, decoloración y estabilidad al calor; y los aceites nafténicos que su efecto es un intermedio entre los aromáticos y los parafínicos.¹²

1.5.3.6 Facticio. Logran una mejor dispersión y homogenización de los aditivos en polvo de la mezcla, además, para la extrusión de cauchos naturales y sintéticos son ayudas de proceso porque brindan un filamento que previene la deformación del caucho durante la vulcanización.¹²

1.5.3.7 Asfalto. Es un extendedor o relleno de baja densidad, disminuye la temperatura del proceso y la tendencia a un sobrecurado.¹²

1.5.3.8 Resinas de Estireno. Se usan para los termoplásticos ya que tienen una acción reforzante en piezas que necesitan alta dureza. Para realizar una dispersión adecuada de la resina la temperatura del mezclado debe ser de 95°C.¹²

1.5.4 Antidegradantes. Previenen que las propiedades del caucho varíen durante su vida útil ya sea por oxidación o por exposición a ozono. Es importante que los antidegradantes sean solubles en el caucho pero no en los otros componentes líquidos de la formulación para así evitar pérdidas y por lo tanto, una disminución en su duración. Los antidegradantes se dividen en antioxidantes y antiozonantes:¹²

1.5.4.1 Antioxidantes. Previenen la oxidación del caucho, protegiendo de factores como el calor, la luz ultravioleta, la humedad y los iones metálicos pro-oxidantes. Pueden ser primarios o secundarios, los antioxidantes primarios atrapan los radicales libre antes de

¹⁴ WHITE, J. R. y DE SADHAN, K. Rapra Rubber Technologist's Handbook. Shawbury, Shrewsbury, England: Technology Limited. 2001. p. 198

que reaccionen con el caucho, estos son aminas secundarias y fenoles sustituidos con hidrógenos muy reactivos, las aminas causan decoloración y manchado en el caucho, por lo que en cauchos blancos se deben utilizar antioxidantes fenólicos y para cauchos de color las aminas, que son menos efectivas pero más económicas. Los antioxidantes secundarios evitan la formación de hidroperóxidos para evitar que luego se descompongan en radicales libres, se utilizan fosfitos de alquil y alquilaril que se descomponen en la vulcanización, así que se agregan en conjunto con fenoles.¹²

1.5.4.2 Antiozonantes. Forman una barrera en la superficie del caucho para evitar el ataque del ozono presente en la atmósfera. El ozono reacciona con los dobles enlaces del caucho y forma ozonidas que ante un esfuerzo se romperán y causarán una fractura en el material, si no hay presencia de esfuerzo, las ozonidas forman una apariencia de escarcha en el material.¹⁵

1.5.5 Sistema de vulcanización. El uso de un sistema de vulcanización tiene como fin acelerar o retardar el sistema de entrecruzamiento, ya que el caucho por sí solo vulcaniza pero de manera muy lenta. El sistema se compone de sustancias que cuando reaccionan con las cadenas poliméricas del caucho forman estructuras tridimensionales. La vulcanización aumenta la resistencia a la tensión y la rasgadura, el módulo, la dureza, la resistencia a la abrasión y disminuye la elongación, compresión permanente y la solubilidad del caucho. Existen varios sistemas de vulcanización, el más usado es el de azufre, pero también se puede realizar la vulcanización con peróxidos orgánicos, óxidos metálicos y con aminas. Dentro del sistema de vulcanización convencional no sólo se considera el azufre, sino que también se deben tener en cuenta los acelerantes y activadores:¹¹

1.5.5.1 Acelerantes. Disminuyen el tiempo de vulcanización y mejoran las propiedades de estabilidad al envejecimiento, dependiendo del sistema de vulcanización, los acelerantes pueden ser ultra rápidos, rápidos, de rapidez media y de acción retardada. Existen acelerantes que requieren la presencia de óxido de zinc para poder actuar, mientras que otros necesitan ácidos orgánicos.¹¹

Adicionando pequeñas cantidades de acelerante a la mezcla de caucho, la velocidad de vulcanización aumenta de tal forma que el tiempo se reduce incluso a una quinta parte del tiempo requerido para una vulcanización sin presencia del acelerante¹⁶

1.5.5.2 Activadores. Incrementan la velocidad de vulcanización, reaccionando primero con los acelerantes y luego activando el azufre para iniciar la vulcanización. Los más comunes son la combinación de óxido de zinc y ácido esteárico, se adiciona el ácido esteárico para que actúe como lubricante y así disminuya la viscosidad durante el mezclado.¹⁷

¹⁵ WHITE, J. R. y DE SADHAN, K. Rapa Rubber Technologist's Handbook. Shawbury, Shrewsbury, England: Technology Limited. 2001. p. 190

¹⁶ ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del Caucho. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p. 80

¹⁷ CIESIELSKI, Andrew y RAPRA. An Introduction to Rubber Technology. England: Technology Limited., 1999. 33 p.

1.6 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS

1.6.1 Densidad. La densidad puede ser definida como la masa por unidad de volumen del caucho a una temperatura establecida. Generalmente esta se expresa en gramos por centímetros cúbicos. Para determinar esta propiedad adecuadamente existen 2 métodos indicados por el ICONTEC, el primer procedimiento es un análisis comparativo de masas, ya que en una balanza analítica se determina la masa de la muestra en el aire y la masa de la muestra en agua, la diferencia entre estas dos mediciones indicará la masa del líquido desplazado y el volumen desplazado de agua es igual al volumen de la muestra analizada. El segundo método se realiza cuando es necesario cortar la muestra en pedazos muy pequeños que eliminen espacios de aire, es necesario utilizar una balanza analítica y una botella de densidad.¹⁸

1.6.2 Abrasión. Esta propiedad está expresada en mm^3 , se refiere a la pérdida de volumen cuando una muestra se desplaza una distancia definida sobre una superficie con un grado abrasivo determinado con una fuerza de contacto. Se debe tener en cuenta que para realizar este análisis, la presión de contacto y la velocidad de desplazamiento de la muestra debe ser constante. Se debe obtener del material una probeta con dimensiones definidas y conocer su masa inicial, luego se debe proceder a desplazar la muestra sobre la superficie abrasiva (tela de esmeril o lija) y realizar una segunda medición de la masa, para obtener la abrasión el dato de pérdida de masa debe convertirse a volumen con la densidad del material.¹⁹

1.6.3 Dureza. A grandes rasgos, la dureza puede definirse como la capacidad de un cuerpo para contrarrestar la penetración de otro cuerpo con cierta resistencia. Un cuerpo será más duro cuanto mayor sea su resistencia a la deformación.²⁰ Para medir la dureza, el método de ensayo sugerido por ICONTEC se determina con base en la indentación o penetración a un material, con la ayuda de un durómetro.²¹

1.6.4 Resistencia a la flexión. La resistencia a la flexión también es conocida como módulo de rotura, esta propiedad representa el máximo esfuerzo que puede ejercerse sobre la superficie de una muestra del material hasta que ocurra una ruptura o falla. Se mide en Pascales, ya que cuenta la fuerza por unidad de área.²² El ensayo permite determinar la capacidad del caucho a resistir el crecimiento de grietas frente a una perforación y una posterior flexión. La metodología del ensayo consiste en obtener una probeta en forma de tira y se dobla sobre la barra del equipo en un ángulo de

¹⁸ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado. Determinación de densidad: ICONTEC, 2004 (NTC 456)

¹⁹ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros: ICONTEC, (NTC 4811)

²⁰ HERRMANN, Konrad. Hardness Testing: Principles and Applications. Ohio: ASM International. 2011. 3 p.

²¹ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Propiedades del caucho. Determinación de dureza con durómetro: ICONTEC, (NTC 467)

²² ANÓNIMO. Propiedades mecánicas. Tecnología de los plásticos [en línea] 27 Junio 2011 [revisado el 23 junio 2017] Disponible en Internet <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.co/2011/06/propiedades-mecanicas.html>

90° y se realiza una perforación en el centro de la muestra, se debe poner a flexionar y medir periódicamente el crecimiento del corte realizado al inicio del ensayo.²³

1.6.5 Tensión. Es fuerza aplicada para que una probeta sufra una rotura después de un estiramiento sobre la misma. Para realizar el ensayo, se deben contar con probetas en forma de corbatines con área constante y un dinamómetro de fuerza universal que permita cuantificar dicha fuerza.²⁴

1.6.6 Rasgadura. Es un corte, defecto o deformación localizada ocasionada por la rotura mecánica, iniciada en un sitio de concentración de esfuerzo. Este es un método de ensayo destructivo, ya que consiste en aplicar una fuerza sobre la muestra hasta que esta se rompa completamente.²⁵

1.6.7 Elongación. Es el alargamiento en el cual, después de aplicar un esfuerzo de tensión continuo, en el material ocurre la rotura. Se determina la elongación después de que el material ha sufrido tensión y después de que se ha dejado de recuperar o retornar a su longitud original.²²

1.7 FORMULACIÓN BASE

Para fines prácticos en el desarrollo del proyecto, se denominará como “formulación base” a la formulación compuesta por la base elastomérica (caucho natural y sintético) y por los aditivos (antioxidante, relleno, activador de relleno, aceite parafínico y agente Vulcanizante) en su cantidad mínima o máxima sugerida por Royo¹⁶.

1.8 DESVIACIÓN ESTÁNDAR

La desviación estándar es una medida de variabilidad muy usada e importante ya que al calcularla, si el resultado es un valor pequeño, implica que los datos se encuentran concentrados sobre la media aritmética o promedio, mientras que si el resultado es grande, supone una dispersión de los datos.²⁶ La desviación estándar se calcula por medio de la ecuación 1:

²³INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Método de ensayo para medir el deterioro del caucho. Crecimiento del corte por medio del equipo de flexión de Ross. ICONTEC, (NTC 632)

²⁴ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado y elastómero termoplásticos. Determinación de las propiedades de tensión. ICONTEC, (NTC 444)

²⁵ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y elastómeros termoplásticos. ICONTEC, (NTC 445)

²⁶ MODE, Elmer B. Elementos de probabilidad y estadística. 1 ed. Barcelona: Ed. Reverté. 2005. p. 87

Ecuación 1. Cálculo desviación estándar

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum |x - \bar{x}|^2}{n}}$$

Donde:

σ = Desviación estándar

x = Cada dato

\bar{x} = Media aritmética o promedio

n = Número de datos

2. PRE EXPERIMENTACIÓN

La pre experimentación consiste en seleccionar cualitativamente las mezclas que se utilizarán en una posterior experimentación. Se determina que es pre experimentación debido a que no se tienen en cuenta como tal datos numéricos pero sí inspecciones visuales, además su objetivo es disminuir la cantidad de mezclas a utilizar en la experimentación.

2.1 METODOLOGÍA

En la metodología se describen los procedimientos que se realizarán en la experimentación. Describe la técnica de trabajo para realizar los ensayos de laboratorio de acuerdo con las Normas Técnicas Colombianas.

2.1.1 Mezclado. Todo procedimiento de mezclado u homogenización se realiza en un molino de rodillos lisos, en él se agrega la base elastomérica, los aditivos y agentes vulcanizantes necesarios para el proceso (ANEXO A, EQUIPOS: MOLINO). El principio de funcionamiento de este molino es que sus rodillos giran simultáneamente hacia el centro, por lo que cada rodillo girará en sentido opuesto al otro, generando fricción y presión sobre el caucho, elevando su temperatura para que así se facilite la incorporación de los aditivos agregados.

2.1.2 Reometría. La reometría sirve para determinar el comportamiento de un compuesto de caucho durante el proceso de vulcanización, en el Laboratorio de Croydon Colombia S.A. se cuenta con un Reómetro ELECAV (ANEXO A, EQUIPOS: REÓMETRO), en el cual se deben depositar alrededor de 10 gramos del compuesto a analizar. El reómetro tiene una temperatura de ensayo de 150°C y ejerce sobre la muestra una fuerza oscilante representada en torsión constante que se verá reflejada en una gráfica que brinda el equipo (ANEXO B, REOMETRÍAS). Como el material se está sometiendo a altas temperaturas se irá vulcanizando progresivamente, consecuentemente, la resistencia que ejerce el caucho a la fuerza oscilante aumentará cada vez más hasta llegar a la vulcanización total, en la cual el torque permanecerá constante, mostrando en la gráfica una línea horizontal.

2.1.3 Vulcanización. El proceso de vulcanización es el cual se forman los entrecruzamientos en los enlaces intermoleculares, con ayuda del agente vulcanizante y la temperatura. El agente vulcanizante se ha añadido al compuesto durante el mezclado, mientras que las altas temperaturas se garantizan en prensas de calentamiento (ANEXO A, EQUIPOS: PRENSA DE CALENTAMIENTO). La vulcanización debe ser siempre posterior a la reometría ya que en esta se determina el tiempo necesario para que el compuesto vulcanice completamente. El funcionamiento de la prensa de calentamiento consiste en planchas calentadas por resistencias eléctricas con termostatos para control de temperatura.

2.1.4 Propiedades físicas y mecánicas.

2.1.4.1 Densidad. Este procedimiento es un análisis comparativo de masas, ya que en una balanza analítica (ANEXO A, EQUIPOS: BALANZA ANALÍTICA) se determina la masa de la muestra en el aire y la masa de la muestra en agua, la diferencia entre estas dos mediciones indicará la masa del líquido desplazado y el volumen desplazado de agua es igual al volumen de la muestra analizada. Para calcular el valor de la densidad se aplica la ecuación 2:

Ecuación 2. Cálculo de la densidad según NTC 456

$$Q = \frac{m_1}{m_1 - m_2} * \rho$$

Donde:

Q= Densidad en g/cm³

m₁= Masa de la muestra en el aire en g

m₂= Masa de la muestra en el agua en g

ρ= Densidad en g/cm³ del agua

2.1.4.2 Dureza. Esta propiedad se determina con base en la indentación o penetración al material, con la ayuda de un durómetro Shore A (ANEXO A, EQUIPOS: DURÓMETRO). El método de ensayo consiste en posicionar la probeta, con un espesor determinado, bajo el indentador del durómetro y aplicando una fuerza constante presionar la muestra con él, verificando el valor de dureza que el equipo arroja, teniendo también en cuenta qué tipo de dureza se evalúa.

2.1.4.3 Resistencia a la abrasion. Este ensayo consiste en un análisis comparativo de masas: se debe pesar la muestra a analizar antes de iniciar el ensayo y luego de un ciclo en el abrasímetro de suelas ZWICK (ANEXO A, EQUIPOS: ABRASIMETRO DE SUELA), durante el ciclo en el equipo, la muestra pasará sobre una lija, a la vez que es presionada con una fuerza. La fórmula utilizada para determinar la abrasión es la enunciada en la ecuación 3:

Ecuación 3. Cálculo resistencia a la abrasión según NTC 4811

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

Donde:

A= Abrasión en mm³

Δm= Pérdida de masa en mg de la muestra evaluada

ρ= Densidad en g/cm³ de la muestra evaluada

S₀= Grado de abrasión nominal (200 mg)

S= Grado de abrasión real del patrón

2.1.4.4 Resistencia a la flexión. Para este ensayo se necesita que la probeta tenga una perforación en el centro, posteriormente se dobla sobre una barra del equipo formando un ángulo de 90° y se inician los ciclos de flexión, se debe medir la longitud del corte en intervalos frecuentes para determinar la relación entre el crecimiento del corte y el número

de ciclos de flexión. El corte inicial se hace con un instrumento de perforación afilado, de manera que este no sea significativo. El equipo utilizado para este ensayo es el flexómetro de suelas SATRA (ANEXO A, EQUIPOS: FLEXÓMETRO DE SUELA).

2.1.4.5 Resistencia al desgarre (rasgadura). Para determinar la resistencia al desgarre se aplica una fuerza de desgarre y esfuerzo a una probeta por medio de un dinamómetro ELECAV (ANEXO A, EQUIPOS: DINAMÓMETRO) operado sin interrupción, a una velocidad constante hasta que la probeta se desgarre completamente. Este método de ensayo mide la fuerza por unidad de espesor que se requiere para romper, iniciar o propagar un desgarre a través de la probeta. La velocidad de separación de las mordazas que sostiene la probeta debe ser de 500 mm/min.

2.1.4.6 Resistencia a la de tensión. Para realizar este ensayo se deben tomar muestras del material en forma de corbatín de área transversal uniforme; la medición debe ser hecha en probetas que no han sido tensionadas previamente ya que se basan en el área original de la sección transversal de la probeta. Luego de tener las probetas se posicionan en el dinamómetro ELECAV (ANEXO A, EQUIPOS: DINAMÓMETRO), y a una velocidad constante y sin interrupción se le aplica una fuerza de tensión hasta que la muestra se fatigue o fracture.

2.2 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN CUALITATIVA DE MEZCLAS DE CAUCHO SIN VULCANIZAR

A partir del trabajo de grado Evaluación de la producción de caucho translucido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A., realizado en el 2016 por Alexandra Díaz y Santiago Franco²⁷, se obtuvo un compuesto de caucho con una traslucidez media, con baja resistencia, ya que al momento del moldeado la suela se quiebra, impidiendo una buena determinación de sus propiedades mecánicas; a pesar de que el resultado obtenido no fue el más adecuado, representa un punto de partida para el presente trabajo de grado, por lo que se tomó dicho compuesto como formulación base, descrita en la tabla 1.

²⁷ DÍAZ LEAL, Alexandra y FRANCO FERNÁNDEZ, Santiago. Evaluación de la producción de caucho translucido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá: Fundación Universidad de América, Facultad de Ingeniería, 2016.

Tabla 1. Formulación obtenida trabajo de grado Evaluación de la producción de caucho translucido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A.

Material	PHR
Caucho sintético (BR)	85
Caucho natural (NR)	15
Relleno	0,3
Aceite parafínico	3,4*
Antioxidantes	0,3
Polietilenglicol	0,2*

* Los PHR del aceite parafínico y del polietilenglicol es con base en el peso del relleno, no de los PHR de caucho¹⁶

Fuente: Elaboración propia

En vista de los resultados desfavorables en cuanto a la resistencia del compuesto, se propone añadir caucho estireno-butadieno SBR, ya que, como se ha encontrado en literatura, es un caucho flexible y podría brindar más resistencia al compuesto.⁹ No se incluyeron los aditivos debido a que se espera obtener un compuesto más translúcido, evaluando su apariencia desde la homogenización de los cauchos. A continuación, en la tabla 2, se plantean las mezclas:

⁹ SMITH, William F y HASHEMI, Javad. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 4 ed. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana, 2006. 534 p.

Tabla 2. Mezclas de caucho propuestas.

Número de mezcla	Caucho(PHR)			
	Caucho sintético (BR)	Caucho Natural (NR)	Estireno-Butadieno(1502)	Estireno-Butadieno(1205)
1	85	15	0	0
2	85	0	15	0
3	85	0	0	15
4	15	85	0	0
5	0	85	15	0
6	0	85	0	15
7	70	30	0	0
8	75	25	0	0
9	80	20	0	0

Fuente: Elaboración propia

Al realizar la homogenización de los cauchos, se nota que aquellas mezclas que incluyen caucho natural no tienen una buena procesabilidad, además de tener una translucidez baja, debida al color del caucho natural, como se puede observar en la figura 3. La procesabilidad es evaluada en cuanto a la facilidad o rapidez en la que el caucho puede homogeneizarse, entre más rápido y más fácil sea, mejor procesabilidad tiene la mezcla. En este caso se determinó que la procesabilidad no es buena debido a que tarda mucho en unificarse la mezcla y hay gran formación de burbujas en el caucho, causando rupturas en él.

Figura 3. Homogenización en el molino de mezclas 1, 4, 5 y 6.



Fuente: Elaboración propia

Así mismo, al evidenciar estos resultados, se decide no realizar las mezclas 7, 8 y 9 para evitar desperdicio de materia prima y proponer nuevas mezclas que no contengan caucho natural, descritas en la tabla 3. Estas mezclas se proponen partiendo de que el caucho sintético butadieno (BR) constituye el componente mayoritario en ellas, mientras que el caucho Estireno-Butadieno (SBR) se varía en cantidad baja, alta y media de cada uno hasta los 100 PHR totales.

Tabla 3. Mezclas de caucho propuestas sin incluir caucho natural.

Número de mezcla	BR	Caucho (PHR)		
		NR	1502	1205
10	85	0	5	10
11	85	0	10	5
12	85	0	7	8
13	80	0	10	10
14	80	0	15	5
15	80	0	5	15
16	75	0	15	10
17	75	0	10	15
18	75	0	12	13
19	70	0	20	10
20	70	0	10	20
21	70	0	15	15
22	65	0	15	20
23	65	0	20	15
24	65	0	17	18
25	60	0	30	10
26	60	0	10	30
27	60	0	20	20
28	55	0	30	15
29	55	0	15	30
30	55	0	22	23
31	50	0	25	25
32	50	0	40	10
33	50	0	10	40

Fuente: Elaboración propia

De la misma manera en la que se evalúa la procesabilidad para las primeras mezclas propuestas, se evalúa en las propuestas posteriormente, obteniendo un mejor resultado, ya que la cantidad de burbujas disminuye, ya que la homogenización de los cauchos es más rápida, como se muestra en la figura 4.

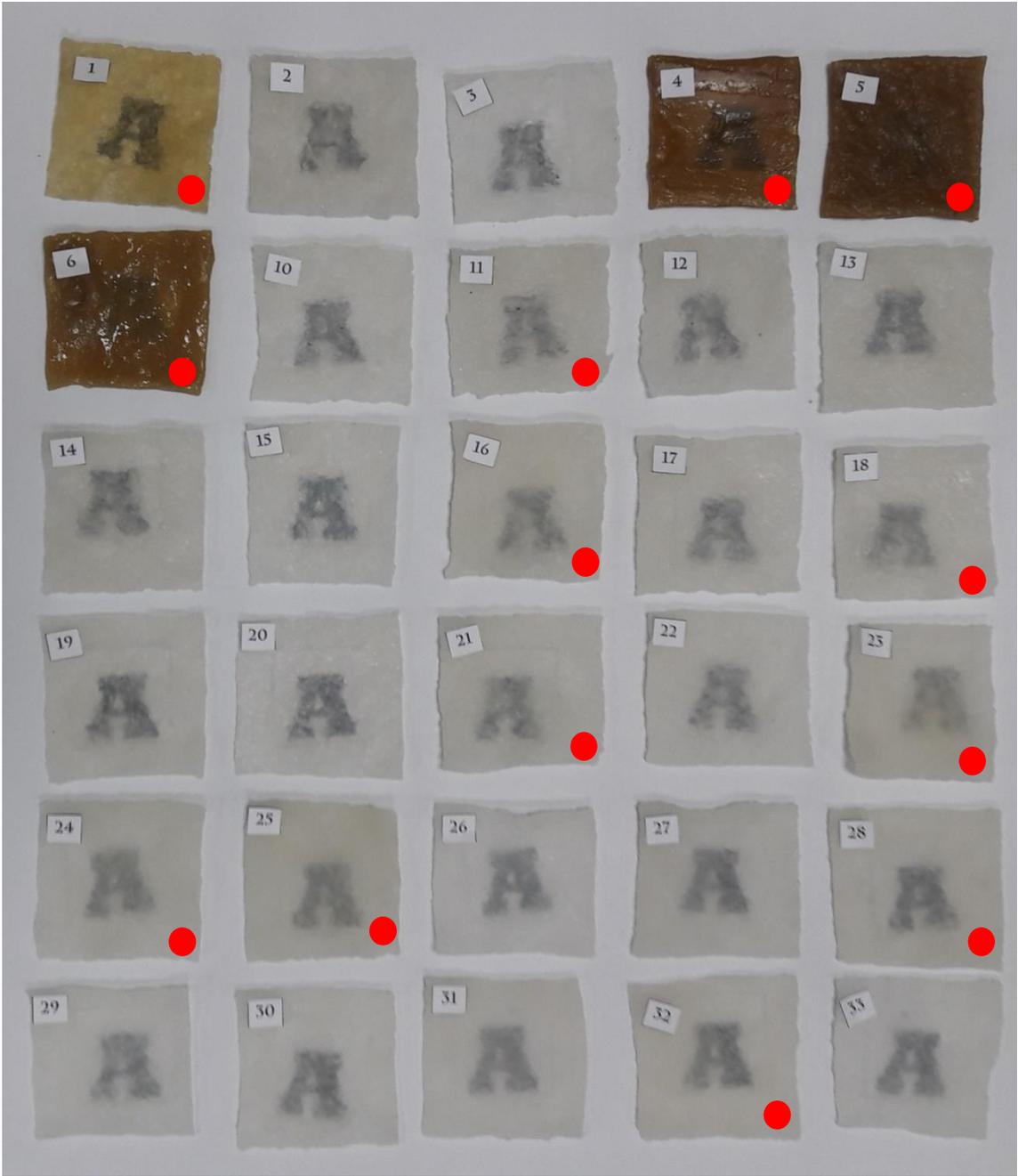
Figura 4. Homogenización en el molino de mezclas sin caucho natural.



Fuente: Elaboración propia

Posteriormente, se procede a examinar la traslucidez de las mezclas, colocándolas sobre una letra A impresa en papel blanco y así identificar cuáles permiten una mejor visibilidad a través de ellas, esto está representado en la figura 5.

Figura 5. Traslucidez de las mezclas colocándolas sobre papel blanco con letra A impresa.



Fuente: Elaboración propia

Como ya se mencionó, desde el proceso de mezclado se determina que las mezclas que incluyen caucho natural en su formulación no son adecuadas, por lo que las mezclas 1, 4, 5 y 6 son descartadas. Adicionalmente, a pesar de que presentan una mejor apariencia que las que contienen caucho natural, las mezclas 11, 16, 18, 21, 23, 24, 25, 28 y 32, no tienen la translucidez adecuada, comparada con las demás mezclas, por lo que también se descarta su uso, estas mezclas están señaladas en la figura 5 con un círculo rojo en la parte inferior derecha de cada muestra.

Con la primera preselección de las mezclas de caucho con buena procesabilidad y translucidez, se prosigue a añadir 2 antioxidantes diferentes y el relleno, en cantidades mínimas y máximas determinadas por la literatura²⁹. En este punto no se añade aceite parafínico ni polietilenglicol debido a que son líquidos incoloros que no alteran el color final del compuesto. En la tabla 4 se encuentran relacionadas las cantidades mínimas y máximas de los aditivos.

Tabla 4. Cantidades mínima y máxima de los aditivos del compuesto.

Material	Cantidad mínima (PHR)	Cantidad máxima (PHR)
Antioxidante	0,3	2
Relleno	2,5	10
Aceite parafínico*	1	2,5
Polietilenglicol	5% del relleno	

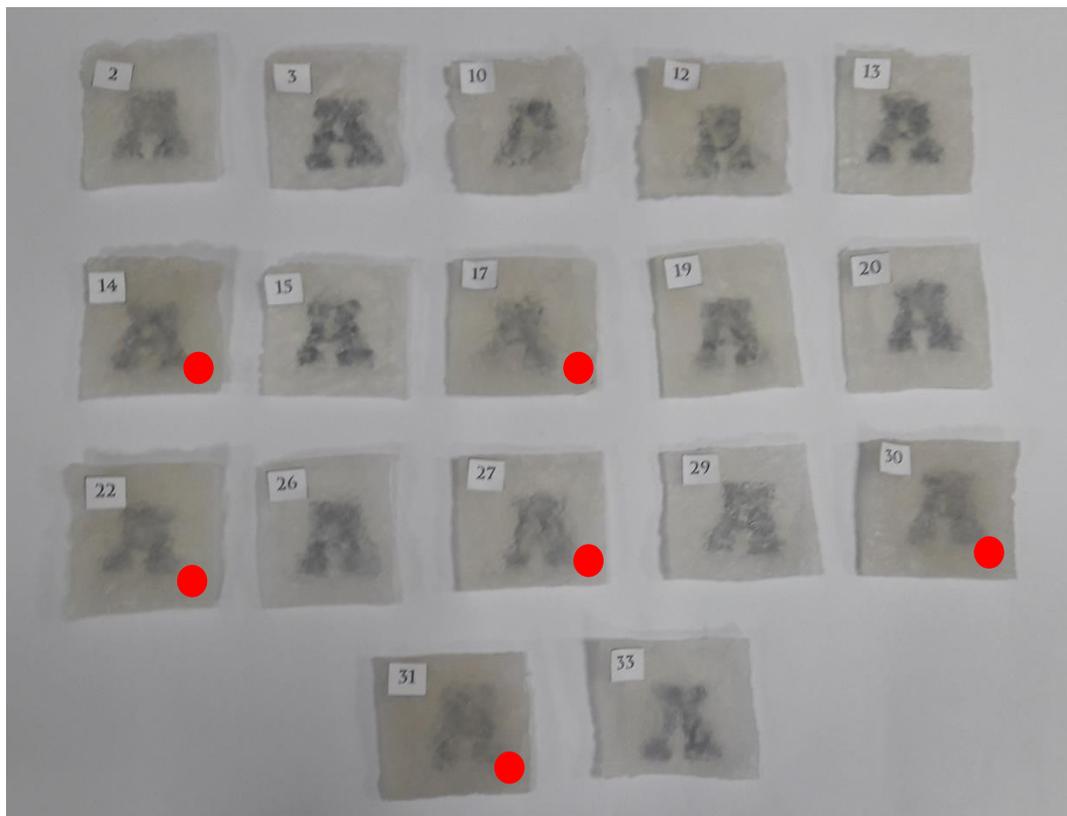
*Así como el polietilenglicol, el aceite parafínico depende de la cantidad del relleno, se debe adicionar en cantidad máxima sólo si el relleno también se añade en cantidad máxima, de igual forma si es añadido en cantidad mínima.

Fuente: Elaboración propia

El resultado de añadir el primer antioxidante en cantidad mínima a las mezclas de caucho se observa en la figura 6.

²⁹ ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del Caucho. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p. 80

Figura 6. Mezclas de caucho con adición del primer antioxidante en cantidad mínima.

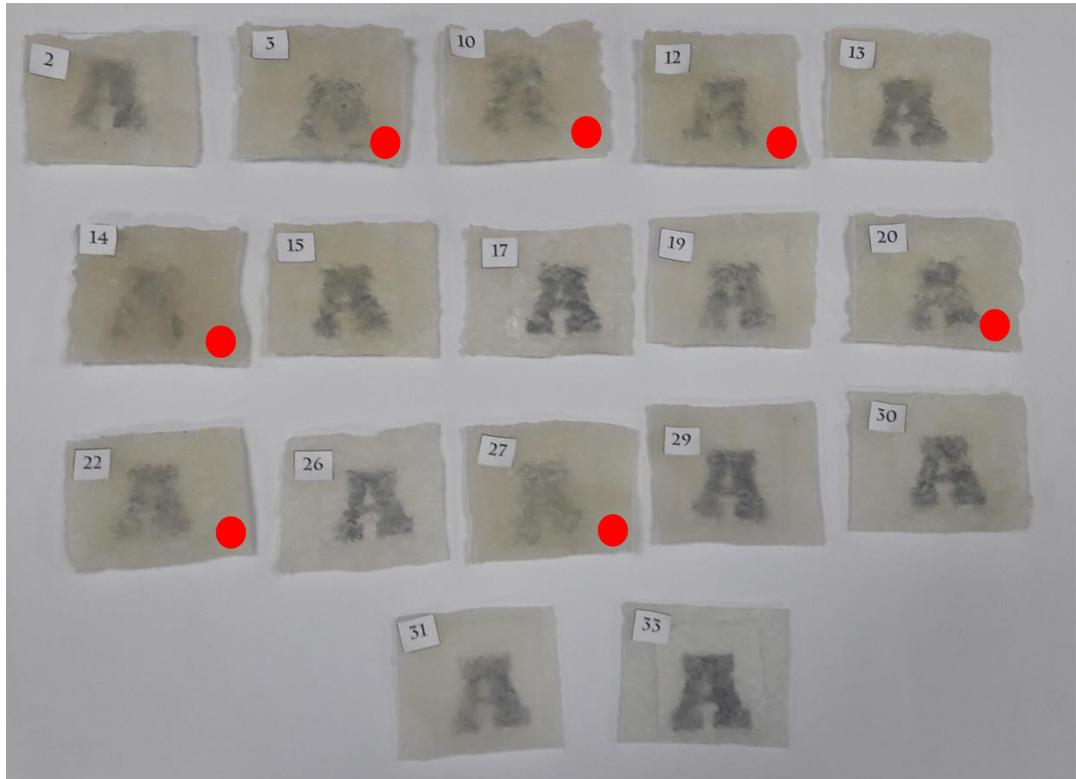


Fuente: Elaboración propia

Con la inspección visual se determina que las mezclas 14, 17, 22, 27, 30 y 31 no cumplen con los requisitos de traslucidez por lo que se eliminan para su uso con cantidades mínimas del primer antioxidante, en la figura 6 se encuentran marcadas con un círculo rojo en la parte inferior derecha de cada muestra.

Consecutivamente, se añade la cantidad máxima del primer antioxidante a las mezclas de caucho, obteniendo como resultado lo registrado en la figura 7. Concluyendo que las mezclas 3, 10, 12, 14, 20, 22 y 27 no tienen la traslucidez esperada, por lo que no son adecuadas para continuar con la experimentación para la cantidad máxima del primer antioxidante, las cuales se encuentran señaladas en la figura 7 con un punto rojo en la parte inferior derecha de cada muestra.

Figura 7. Mezclas de caucho con adición del primer antioxidante en cantidad máxima.



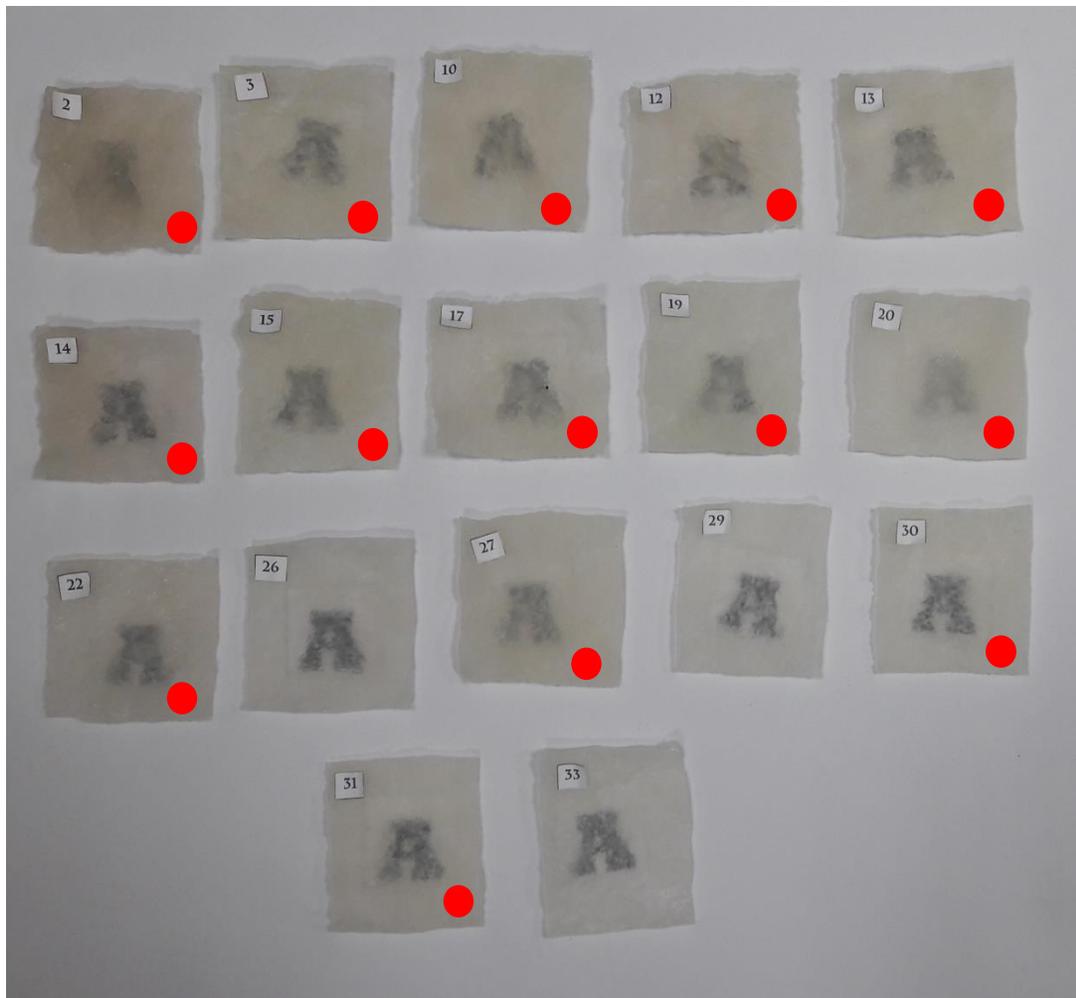
Fuente: Elaboración propia

Después de añadir en cantidades máximas y mínimas el primer antioxidante, se procede a añadir el segundo antioxidante, también en cantidades mínimas, esta adición se realiza a las mezclas preseleccionadas, es decir, a las mezclas 2, 3, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 20, 22, 26, 27, 29, 30, 31 y 33.

La adición mínima del segundo antioxidante arroja como resultado lo evidenciado en la figura 8. Apuntando a que las mezclas 2, 3, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 19, 20, 22, 27, 30 y 31 con cantidad mínima del segundo antioxidante no son aptas para continuar con la experimentación, las cuales se encuentran señaladas con un círculo rojo en la parte inferior derecha de cada muestra en la figura 8.

Posteriormente se realiza la adición máxima del segundo antioxidante, con lo que se concluye que las mezclas 2, 3, 10, 12, 13, 14, 15, 19, 20, 31 y 33 no tienen la traslucidez suficiente, por lo que se descartan. Esto se puede observar en la figura 9, con un punto rojo en la esquina inferior derecha de cada muestra.

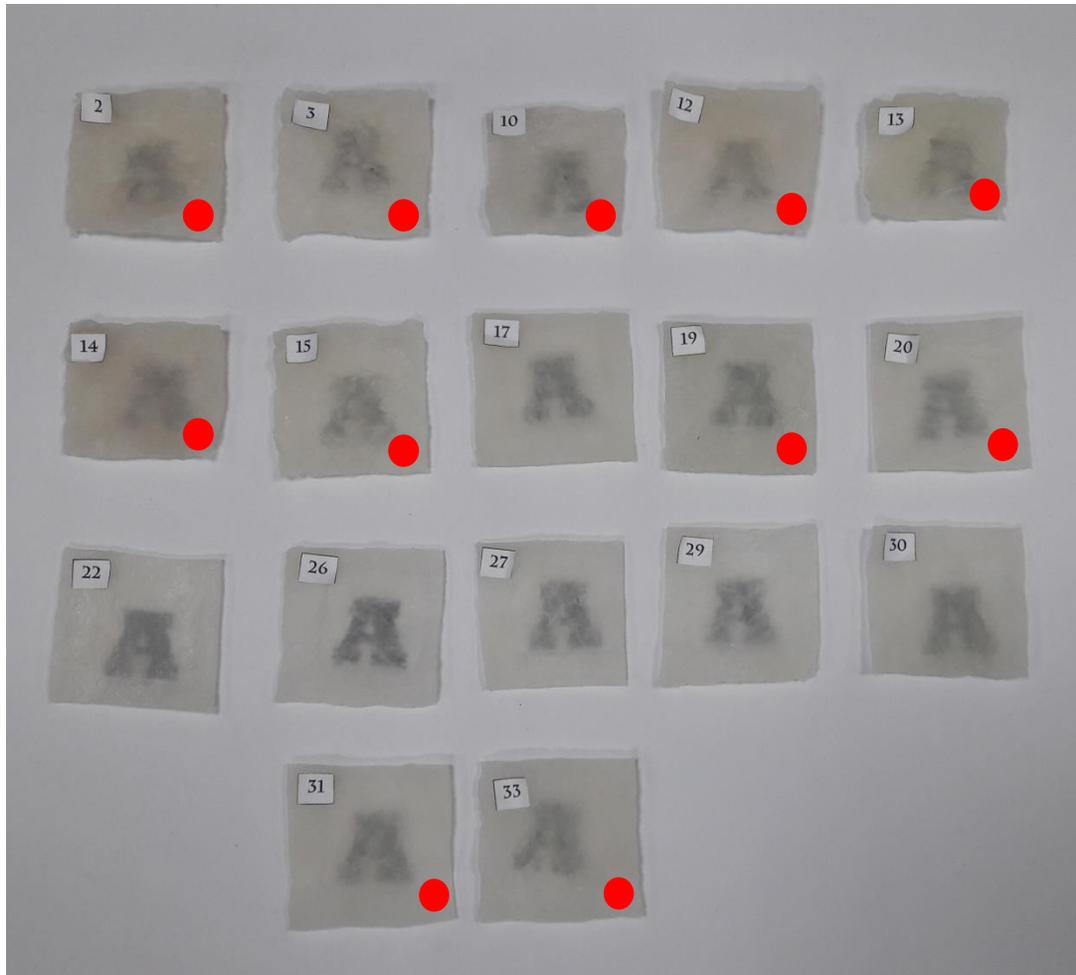
Figura 8. Mezclas de caucho con adición del segundo antioxidante en cantidad mínima.



Fuente: Elaboración propia

Para la adición del relleno, tanto mínima como máxima, se realizan de nuevos las mezclas preseleccionadas pero no se tuvieron en cuenta aquellas que no presentan buena translucidez luego de la adición del primer antioxidante, debido a que aunque tengan resultados satisfactorios con la adición del relleno, no podrán ser usadas ya que es necesario la adición de antioxidante en el compuesto, por lo que realizar de nuevo todas las mezclas representa un desperdicio de materia prima.

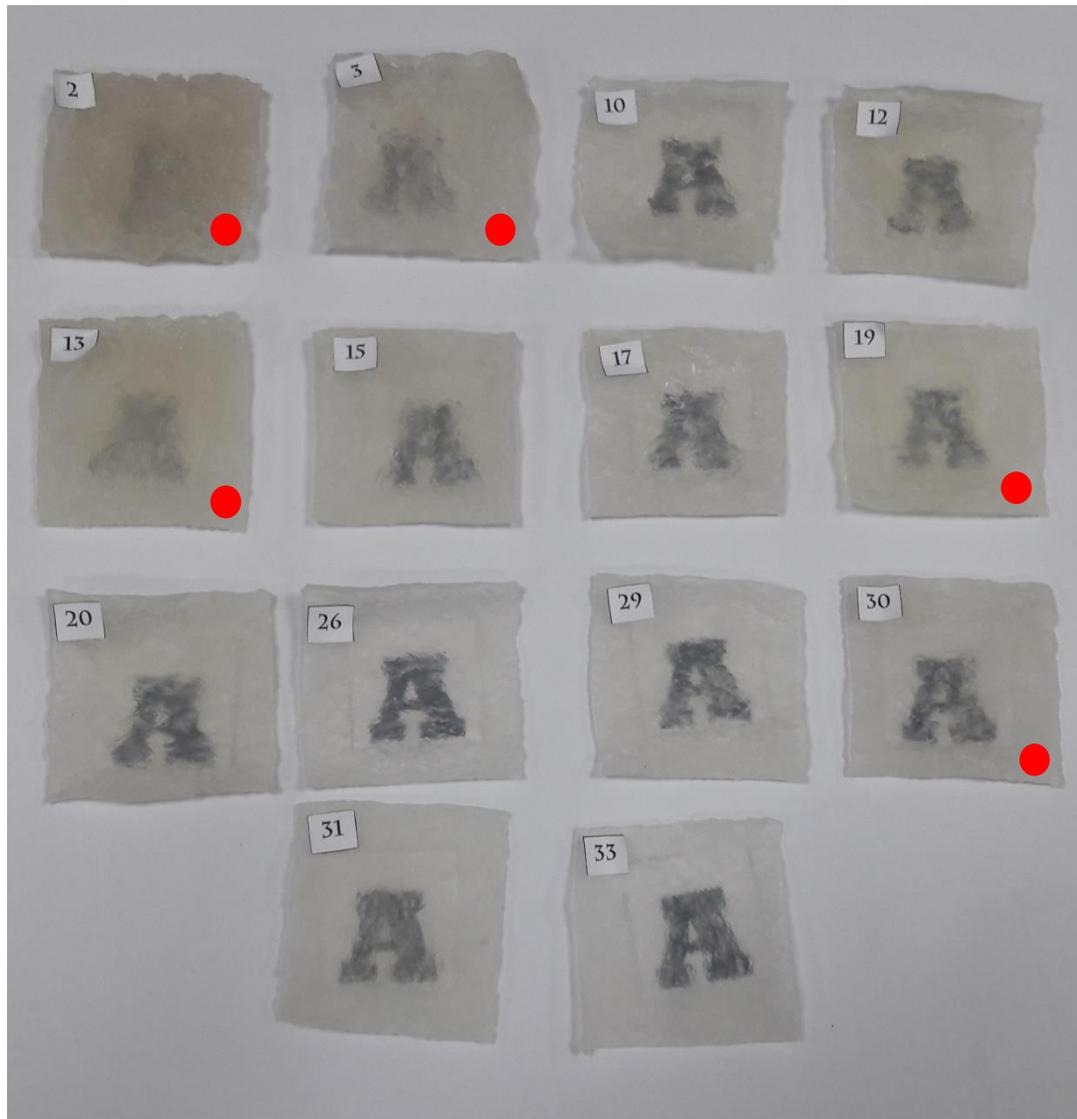
Figura 9. Mezclas de caucho con adición del segundo antioxidante en cantidad máxima.



Fuente: Elaboración propia

El resultado de añadir la cantidad mínima de relleno se observa en la figura 10. Adicionalmente se concluye que las mezclas 2, 3, 13, 19 y 30 no tienen buena traslucidez, por lo que se descartan de la experimentación. Estas mezclas están marcadas en la figura 10 con un círculo rojo en la esquina inferior derecha de cada muestra.

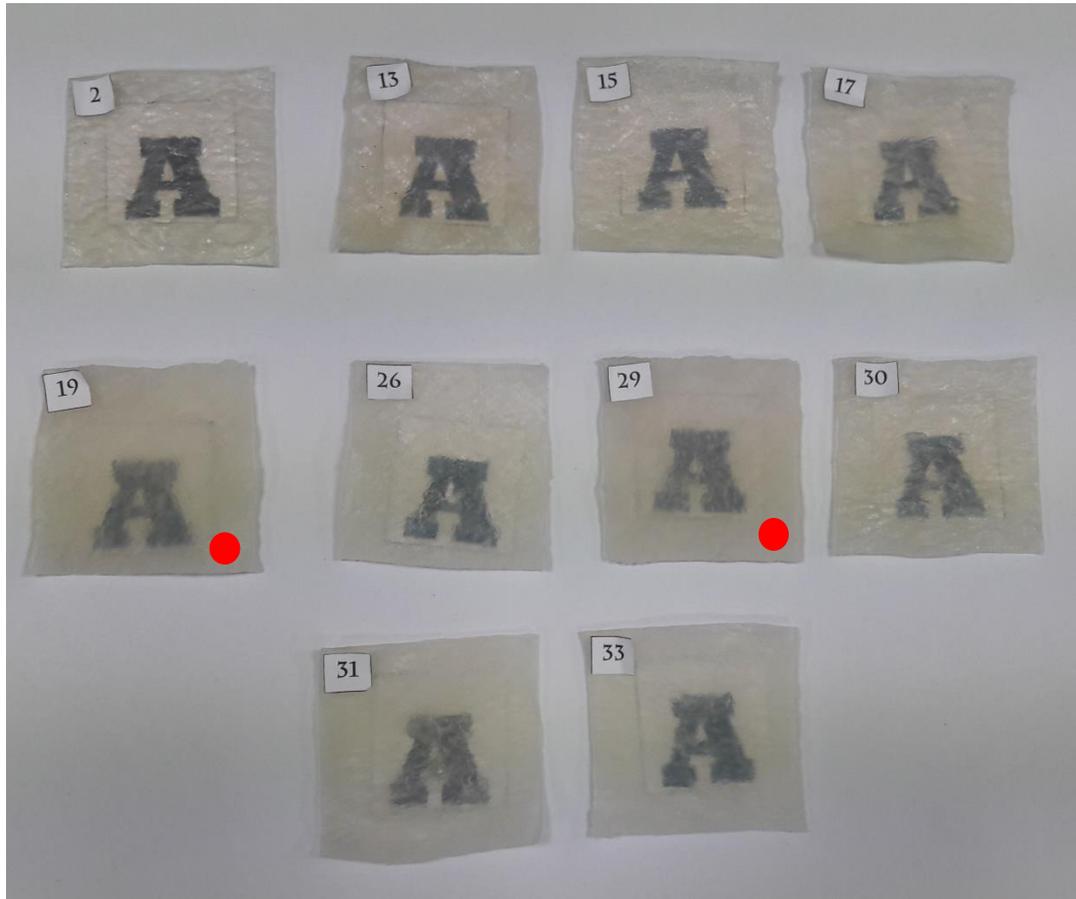
Figura 10. Mezclas de caucho con adición del relleno en cantidad mínima.



Fuente: Elaboración propia

Al añadir la cantidad máxima de relleno a las mezclas de caucho, se obtiene que las mezclas 19 y 29 no son adecuadas para continuar con la experimentación. Esto se observa en la figura 11, con un círculo rojo en la parte inferior derecha de las muestras.

Figura 11. Mezclas de caucho con adición del relleno en cantidad máxima.



Fuente: Elaboración propia

Para continuar con la adición del agente vulcanizante y posterior vulcanización del compuesto, se seleccionan las mezclas que cumplen en traslucidez luego de añadir el primer antioxidante y el relleno y aquellas que cumplen en traslucidez luego de añadir el segundo antioxidante y el relleno. En la tabla 5 se encuentran especificadas las mezclas junto con la dosificación de antioxidante y relleno que cumplen con el criterio de traslucidez.

El agente vulcanizante (Peróxido de Dicumilo) se añade al compuesto en una dosificación de 1 PHR.

Tabla 5. Compuestos que cumplen con el criterio de traslucidez para vulcanización.

Número de mezcla	BR	1502	1205	Primer antioxidante	Segundo antioxidante	Relleno
2	85	15	0	Máximo	-	Máximo
10	85	5	10	Mínimo	-	Mínimo
12	85	7	8	Mínimo	-	Mínimo
13	80	10	10	Mínimo	-	Mínimo
15	80	5	15	Máximo	-	Máximo
17	75	10	15	Máximo	-	Máximo
17C*	75	10	15	-	Máximo	Máximo
20	70	10	20	Mínimo	-	Mínimo
26	60	10	30	Máximo	-	Máximo
26C*	60	10	30	-	Máximo	Máximo
29	55	15	30	Máximo	-	Máximo
29C*	55	15	30	-	Máximo	Máximo
30	55	22	23	Máximo	-	Máximo
30C*	55	22	23	-	Máximo	Máximo
31	50	25	25	Máximo	-	Máximo
33	50	10	40	Máximo	-	Máximo
33C*	50	10	40	-	Mínimo	Máximo

*Los compuestos que incluyen el segundo antioxidante se designaron con el número de mezcla más la letra C para distinguirlos de los que incluyen el primer antioxidante.

Fuente: Elaboración propia

A partir de las mezclas enunciadas anteriormente, se inicia con la experimentación, es decir, la medición de sus propiedades físicas y mecánicas.

3. PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS

En la pre experimentación se establecieron 17 mezclas, las cuales se vulcanizan para iniciar la experimentación, que consiste en determinar cuáles son las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos. A continuación se enuncian las propiedades medidas, junto con sus respectivos valores. Esta medición permitirá establecer posteriormente cuáles compuestos tienen un mejor desempeño.

3.1 REOMETRÍA

Para realizar la vulcanización de los compuestos, es necesario primero realizar una reometría a cada uno de ellos para así determinar el t90, el cual es el tiempo de vulcanización del material. A continuación se muestra la tabla 6 con los resultados de t90 por mezcla, en el ANEXO B se encuentran las gráficas de las reometrías.

Tabla 6. t90 de los compuestos

Mezcla	t90 (min)
M2	10,75
M10	10,55
M12	10,63
M13	10,62
M15	10,7
M17	10,85
M20	10,56
M26	10,8
M29	10,79
M30	10,77
M31	10,82
M33	10,78
M17C	10,56
M26C	10,36
M29C	10,31
M30C	10,4
M33C	10,46

Fuente: Elaboración propia

A partir de la información suministrada por las reometrías se concluye que el tiempo promedio de vulcanización es de 10,63 minutos, es decir que para vulcanizar cada uno de los compuestos se necesitarán 11 minutos en la prensa de calentamiento.

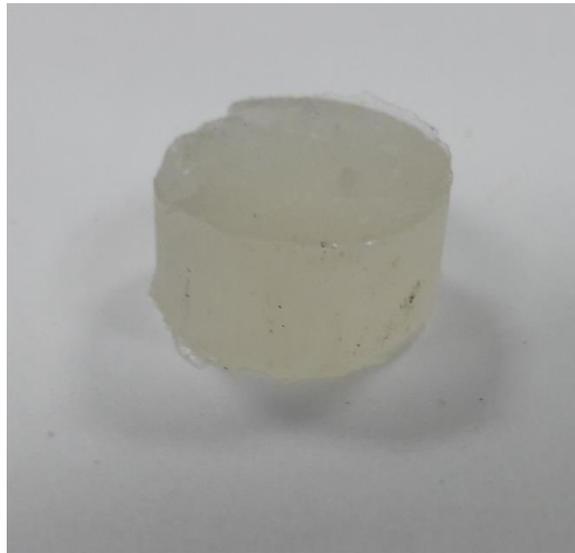
3.2 DENSIDAD

Para determinar la densidad se necesita una balanza analítica y probetas cilíndricas pequeñas. Se realiza el procedimiento de acuerdo a la norma NTC 456: caucho vulcanizado. Determinación de densidad. Al realizar el ensayo se encuentra que todas las muestras tienen una densidad de $0,9 \text{ g/cm}^3$.

3.3 RESISTENCIA A LA ABRASIÓN

La norma por la cual se determina la manera de realizar el ensayo es la NTC 4811: caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros, para esto se utiliza una probeta cilíndrica con un diámetro de 16 mm y una altura de mínimo 8 mm, como se muestra en la figura 12.

Figura 12. Probeta para medición de resistencia a la abrasión.



Fuente: Elaboración propia

Para el ensayo se posiciona la probeta en el portamuestras del equipo y se hace la corrida, como se muestra en las figuras 13 y 14, respectivamente. En la tabla 7 se encuentran los resultados calculados de acuerdo con la ecuación 2 y también se calcula la desviación estándar σ por medio de la ecuación 1. Los resultados se encuentran representados en el gráfico 2.

Figura 13. Probeta en el portamuestras.



Fuente: Elaboración propia

Figura 14. Corrida del abrasímetro



Fuente: Elaboración propia

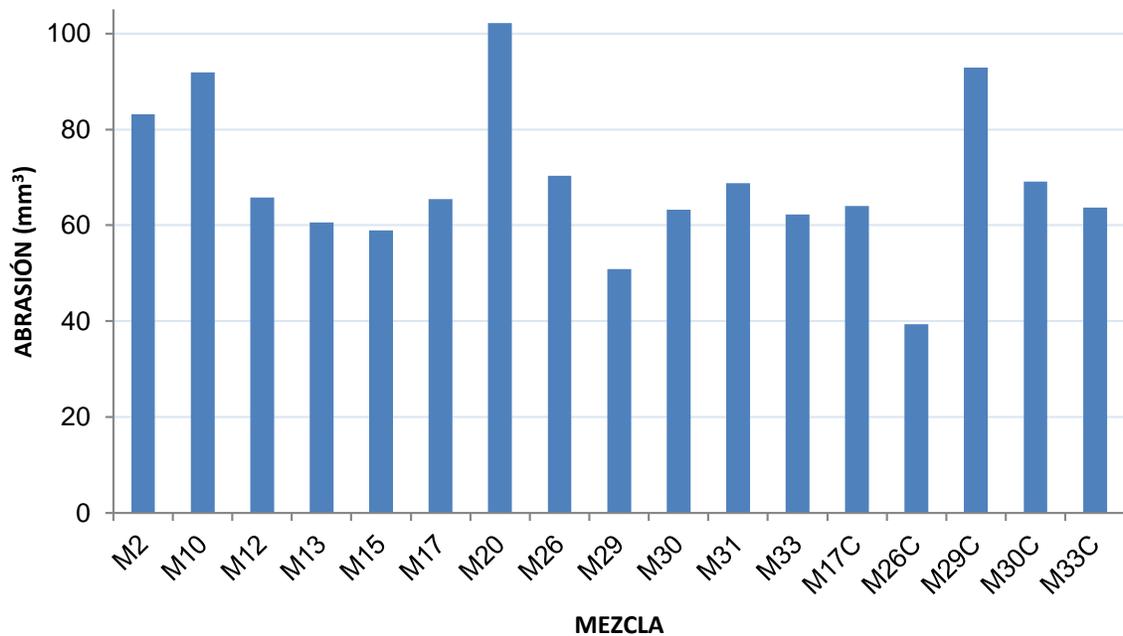
Tabla 7. Resistencia a la abrasión (mm³)

MEZCLA	A	B	C	PROMEDIO	DESVIACIÓN σ
M2	82,27	89,06	78,11	83,15	3,43
M10	95,10	87,60	93,12	91,94	5,57
M12	69,97	69,76	57,56	65,77	0,78
M13	58,61	54,85	68,41	60,62	2,03
M15	60,38	55,89	60,69	58,99	2,42
M17	61,00	65,49	69,87	65,45	0,86
M20	105,84	102,82	98,02	102,23	8,06
M26	55,16	57,67	98,02	70,28	0,31
M29	41,61	49,95	61,11	50,89	4,39
M30	67,68	53,91	68,30	63,30	1,38
M31	77,48	64,65	64,13	68,76	0,05
M33	58,61	65,80	62,36	62,26	1,63
M17C	65,49	59,75	66,74	63,99	1,21
M26C	61,00	25,65	31,49	39,38	7,18
M29C	68,41	83,01	127,22	92,88	5,79
M30C	80,50	58,50	68,41	69,14	0,04
M33C	69,14	60,17	61,94	63,75	1,27

Fuente: Elaboración propia

Se observa que en general no hay una gran dispersión de los resultados, a excepción de los ensayos del compuesto 20 y 26C.

Gráfico 2. Resistencia a la abrasión promedio



Fuente: Elaboración propia

3.4 DUREZA

Para determinar la dureza, se sigue el procedimiento determinado en la NTC 467. Propiedades del caucho. Determinación de dureza con durómetro, realizando las mediciones en 3 probetas diferentes como la que se muestra en la figura 15, luego se saca el promedio de las mediciones, el cual corresponderá al valor a reportar.

Figura 15. Probeta para medición de dureza



Fuente: Elaboración propia

Los resultados del ensayo se encuentran en la tabla 8 y también se calcula la desviación estándar σ por medio de la ecuación 1, representando los resultados en gráfico 3.

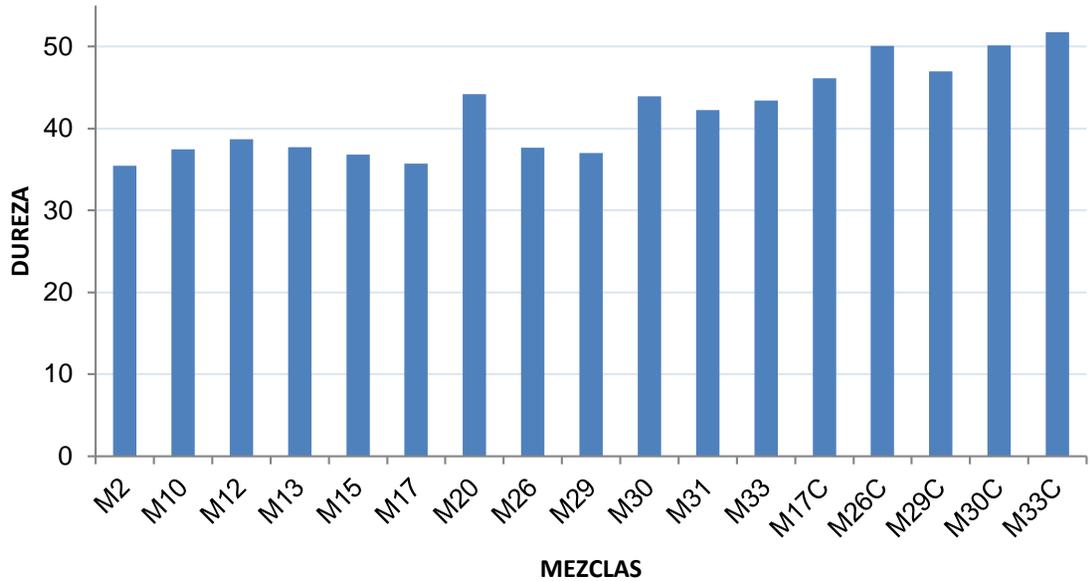
Tabla 8. Dureza Shore A

Mezcla	A	B	C	Promedio	Desviación σ
M2	35,4	35,8	35,2	35,5	1,59
M10	41,4	29,8	41,1	37,4	1,13
M12	37,9	39,2	38,9	38,7	0,82
M13	38,6	37,9	36,7	37,7	1,06
M15	37,1	36,8	36,5	36,8	1,28
M17	37,2	34,7	35,2	35,7	1,54
M20	43,0	45,1	44,4	44,2	0,52
M26	37,1	38,2	37,7	37,7	1,06
M29	37,2	37,0	36,7	37,0	1,23
M30	43,8	44,3	43,6	43,9	0,55
M31	42,6	41,9	42,3	42,3	0,06
M33	43,0	44,2	43,0	43,4	0,32
M17C	46,3	45,8	46,3	46,1	0,98
M26C	49,7	50,1	50,3	50,0	1,92
M29C	46,3	47,2	47,3	46,9	1,17
M30C	50,0	50,2	50,2	50,1	1,95
M33C	52,0	51,9	51,3	51,7	2,34

Fuente: Elaboración propia

En la prueba de dureza se observa uniformidad en la distribución de resultados.

Gráfico 3. Dureza promedio



Fuente: Elaboración propia

3.5 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

A partir de la NTC 632: método de ensayo para medir el deterioro del caucho. Crecimiento del corte por medio del equipo de flexión de Ross, se determina el paso a paso del ensayo y la forma de las probetas a utilizar en el ensayo, las cuales se muestran en la figura 16.

Figura 16. Probetas para ensayo de resistencia a la flexión



Fuente: Elaboración propia

Los resultados del ensayo están expresados en la tabla 9.

Tabla 9. Resistencia a la flexión

MEZCLA	OBSERVACIONES
M2	Fractura total a 146000 ciclos
M10	Fractura total a 16190 ciclos
M12	Fractura 15 mm a 67600 ciclos. Fractura total a 146000 ciclos
M13	Sin fractura a 150000 ciclos
M15	Fractura 5 mm a 150000 ciclos
M17	Sin fractura a 150000 ciclos
M20	Fractura total a 16190 ciclos
M26	Sin fractura a 150000 ciclos
M29	Fractura 15 mm a 146000 ciclos
M30	Fractura a 8 mm a 150000 ciclos
M31	Sin fractura a 150000 ciclos
M33	Sin fractura a 150000 ciclos
M17C	Fractura total a 16190 ciclos
M26C	Fractura 15 mm a 16690 ciclos
M29C	Fractura 15 mm a 17050 ciclos. Fractura total a 17840 ciclos
M30C	Fractura 15 mm a 17050 ciclos. Fractura total a 17840 ciclos
M33C	Fractura total a 49758 ciclos

Fuente: Elaboración propia

La figura 17 ilustra las probetas de ensayo en el flexómetro.

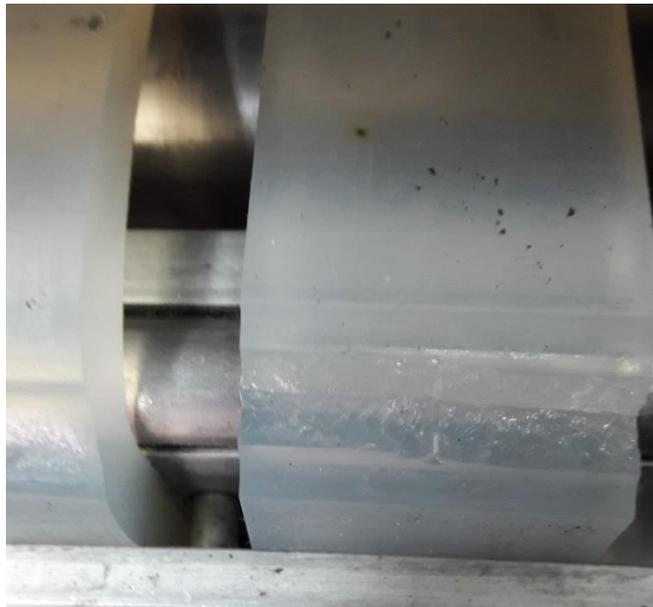
Figura 17. Probetas en el flexómetro



Fuente: Elaboración propia

En la figura 18 se puede observar la fractura total del compuesto M17C.

Figura 18. Compuesto M17C, fractura total a 16190 ciclos



Fuente: Elaboración propia

3.6 RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y ELONGACIÓN MÁXIMA

De acuerdo con la NTC 444: caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos. Determinación de las propiedades de tensión, se troquelan las probetas necesarias para el ensayo, las cuales se muestran la figura 19.

Figura 19. Probetas ensayo de resistencia a la tensión



Fuente: Elaboración propia

El ensayo se realiza en un dinamómetro ELECAV, el cual arroja los resultados de tensión y elongación máxima, mostrados en las tablas 10 y 11, junto con la desviación estándar σ calculada con la ecuación 1 y se muestran los resultados en los gráficos 4 y 5, respectivamente.

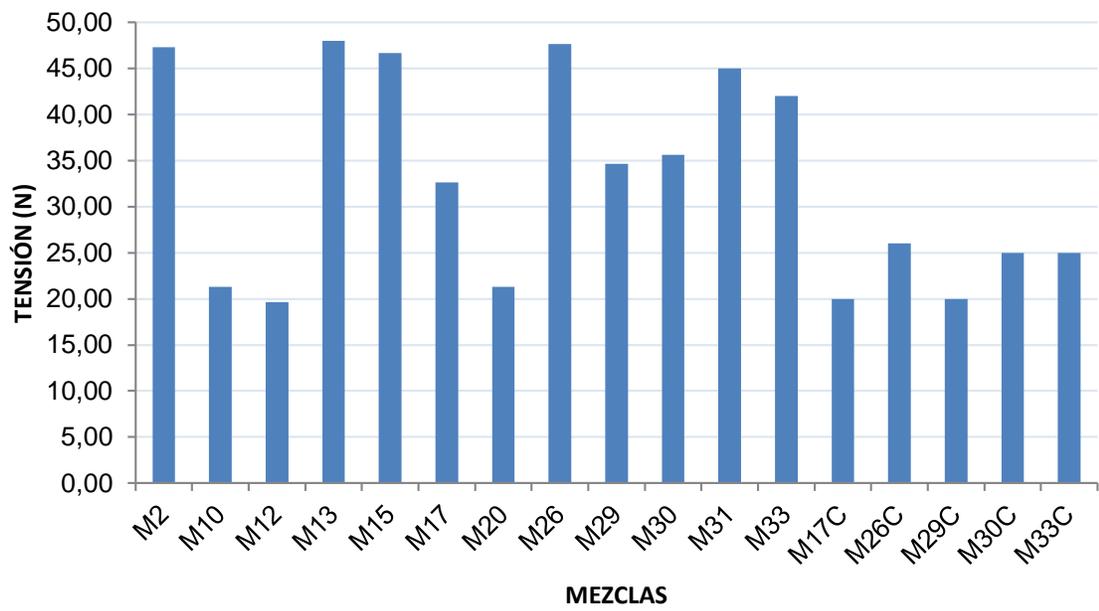
Tabla 10. Resistencia a la tensión (N)

Mezcla	A	B	C	Promedio	Desviación σ
M2	47	46	49	47,33	3,52
M10	21	15	28	21,33	2,79
M12	20	19	20	19,67	3,19
M13	54	32	58	48,00	3,68
M15	58	51	31	46,67	3,36
M17	37	28	33	32,67	0,04
M20	15	23	26	21,33	2,79
M26	51	45	47	47,67	3,60
M29	28	32	44	34,67	0,45
M30	34	28	45	35,67	0,69
M31	38	40	57	45,00	2,95
M33	48	31	47	42,00	2,22
M17C	19	18	23	20,00	3,11
M26C	20	30	28	26,00	1,65
M29C	25	14	21	20,00	3,11
M30C	28	26	21	25,00	1,90
M33C	20	32	23	25,00	1,90

Fuente: Elaboración propia

No Se observa una variación significativa respecto al promedio, por lo que el valor de la desviación estándar de los datos es pequeña.

Gráfico 4. Resistencia a la tensión promedio



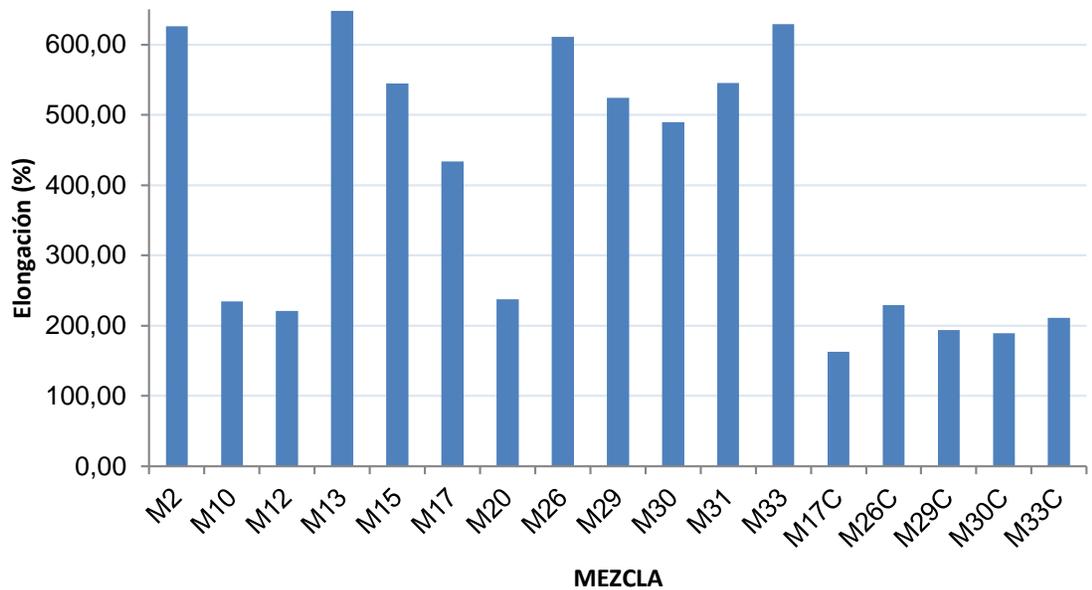
Fuente: Elaboración propia

Tabla 11. Elongación máxima (%)

MEZCLA	A	B	C	PROMEDIO
M2	626	606	646	626,00
M10	213	217	274	234,67
M12	306	176	181	221,00
M13	846	407	691	648,00
M15	570	715	350	545,00
M17	417	498	387	434,00
M20	126	230	357	237,67
M26	789	487	557	611,00
M29	565	428	580	524,33
M30	394	481	594	489,67
M31	431	591	615	545,67
M33	650	398	839	629,00
M17C	135	113	241	163,00
M26C	137	222	328	229,00
M29C	296	113	172	193,67
M30C	263	169	135	189,00
M33C	135	352	146	211,00

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 5. Elongación máxima promedio (%)



Fuente: Elaboración propia

3.7 RASGADURA

La NTC 445: determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos brinda los parámetros para realizar el ensayo, además de la forma de troquelar las probetas o muestras de ensayo, que se pueden observar en la figura 20.

Figura 20. Probeta para ensayo de resistencia a la rasgadura



Fuente: Elaboración propia

Los resultados del ensayo se muestran en la tabla 12, junto con la desviación estándar σ , calculada de acuerdo con la ecuación 1 y los resultados se plasman en el gráfico 6.

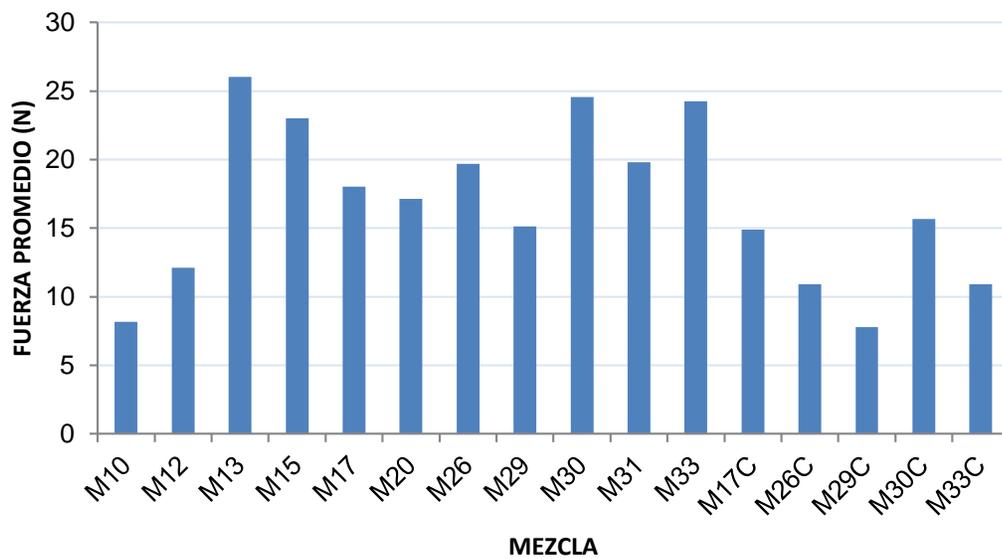
Tabla 12. Resistencia a la rasgadura. Fuerza máxima (N)

Mezcla	A	B	C	Promedio	Desviación σ
M2	16,76	18,37	15,36	16,83	0,02
M10	9,34	7,01	8,17	8,17	2,08
M12	10,01	11,35	15,02	12,13	1,12
M13	25,70	26,05	26,36	26,04	2,25
M15	26,04	31,04	12,01	23,03	1,52
M17	14,02	27,70	12,35	18,02	0,20
M20	6,34	28,37	16,69	17,13	0,09
M26	27,03	13,35	18,69	19,69	0,71
M29	16,69	15,02	13,68	15,13	0,40
M30	17,35	35,71	20,69	24,58	1,90
M31	14,02	20,36	25,03	19,80	0,74
M33	30,37	12,01	30,37	24,25	1,82
M17C	17,69	7,68	19,36	14,91	0,45
M26C	8,01	15,35	9,34	10,90	1,42
M29C	6,01	9,01	8,34	7,79	2,18
M30C	12,68	13,02	21,36	15,68	0,26
M33C	12,68	10,68	9,34	10,90	1,42

Fuente: Elaboración propia

A partir de los resultados de la desviación estándar se puede concluir que los valores promedio, producto de la medición de la fuerza máxima para la resistencia a la rasgadura, tienen poca variación.

Gráfico 6. Resistencia a la rasgadura promedio. Fuerza máxima (N)



Fuente: Elaboración propia

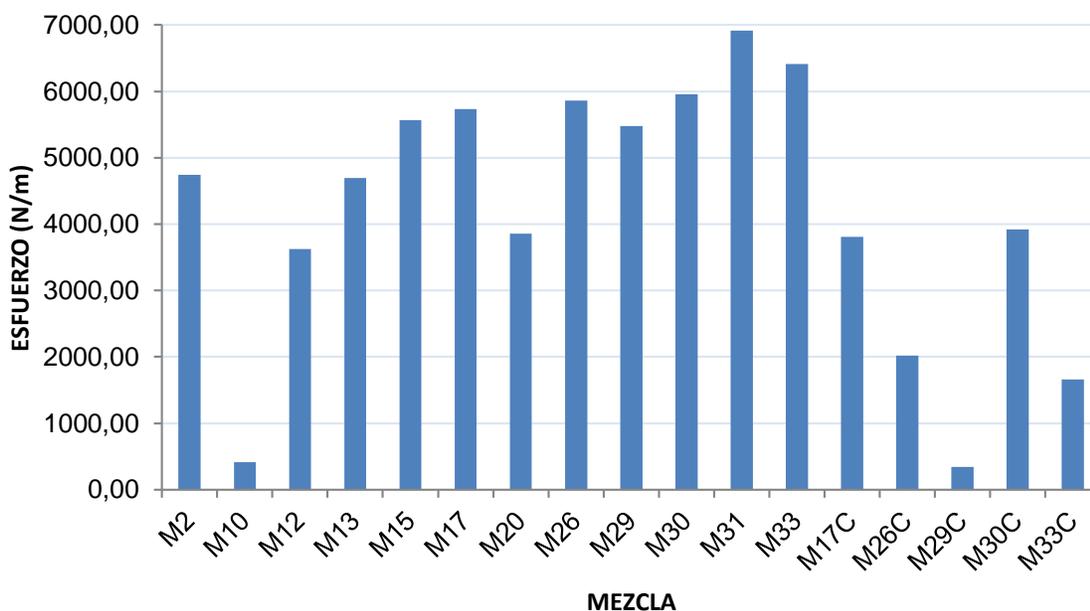
El dinamómetro ELECAV con el que se realiza el ensayo también arroja el esfuerzo al que es sometida la muestra, estos resultados se muestran en la tabla 13 y gráfico 7.

Tabla 13. Esfuerzo máximo (N/m)

Mezcla	A	B	C	Promedio
M2	4740,69	4968,42	4512,99	4740,70
M10	739,74	84,27	412,44	412,15
M12	1318,43	4273,63	5291,10	3627,72
M13	4567,95	4696,67	4825,41	4696,68
M15	5564,91	5089,01	6040,79	5564,91
M17	5361,62	5683,06	6152,76	5732,48
M20	98,67	6671,19	4790,73	3853,53
M26	5768,24	6237,33	5569,02	5858,20
M29	6042,14	5331,96	5058,34	5477,48
M30	6388,62	5731,72	5746,80	5955,71
M31	6769,98	7433,15	6550,22	6917,78
M33	6300,71	6665,26	6275,64	6413,87
M17C	3691,18	232,59	7492,60	3805,45
M26C	301,24	5679,74	76,29	2019,09
M29C	253,24	252,05	507,039	337,45
M30C	4068,17	931,47	6760,99	3920,21
M33C	2173,99	1726,12	1083,35	1661,15

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 7. Esfuerzo máximo promedio



Fuente: Elaboración propia

3.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y SELECCIÓN DE COMPUESTOS CON MEJORES PROPIEDADES

Como primera medida, se obtuvo que todos los compuestos evaluados tuvieron facilidad de desmoldeo, si sufrir fracturas rasgadas, lo cual sucedía en el trabajo de grado tomado como antecedente: Evaluación de la producción de caucho translucido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A., realizado en el 2016 por Alexandra Díaz y Santiago Franco²⁷, constatando así que, la adición de caucho estireno-butadieno le brindó flexibilidad al compuesto⁹, permitiendo su manipulación sin que este se quiebre.

De acuerdo con los resultados de los ensayos de rasgadura, tensión, dureza y flexión se determinaron las 6 mezclas con mejores resultados, obteniendo las tablas 14 a 19. Para ordenarlas, a cada una se le asignó una calificación de 1 a 6, debido a que son 6 mezclas, donde 6 es la calificación más alta y 1 la más baja. A excepción de la prueba de flexión, donde sólo se seleccionaron 5 mezclas que cumplieron con el criterio de no fracturarse luego de 150.000 ciclos y se les dio la misma calificación porque al ser un resultado cualitativo, no es posible decir cuál es mejor entre ellas. Adicionalmente se puntualiza que cada uno de los ensayos tiene el mismo peso en la calificación global y que en el momento de calcular la sumatoria de calificaciones se realiza únicamente una suma.

Tabla 14. Mezclas con mejores resultados de abrasión

Mezcla	Abrasión Resultado (mm³)	Calificación
M26C	39,38	6
M29	50,89	5
M15	58,99	4
M13	60,62	3
M33	62,26	2
M30	63,30	1

Fuente: Elaboración propia

Tabla 15. Mezclas con mejores resultados de rasgadura

Mezcla	Rasgadura Resultado (N)	Calificación
M13	26,03	6
M30	24,58	5
M33	24,25	4
M15	21,53	3
M31	20,80	2
M26	19,69	1

Fuente: Elaboración propia

Tabla 16. Mezclas con mejores resultados de tensión

Mezcla	Tensión Resultado (N)	Calificación
M13	48,00	6
M26	47,67	5
M15	46,67	4
M31	45,00	3
M33	42,00	2
M30	35,67	1

Fuente: Elaboración propia

Tabla 17. Mezclas con mejores resultados de dureza

Mezcla	Dureza Resultado (SHORE A)	Calificación
M33C	51,7	6
M30C	50,1	5
M26C	50,0	4
M29C	46,9	3
M17C	46,1	2
M20	44,2	1

Fuente: Elaboración propia

Tabla 18. Mezclas con mejores resultados de flexión

Mezcla	Flexión Resultado	Calificación
M13	Sin fractura	5
M17	Sin fractura	5
M26	Sin fractura	5
M31	Sin fractura	5
M33	Sin fractura	5

Fuente: Elaboración propia

Tabla 19. Mezclas con mejores resultados

Mezcla	Sumatoria de calificaciones
M13	20
M33	13
M15	11
M26	11
M26C	10
M31	10
M30	7
M33C	6
M29	5
M30C	5
M17	5
M29C	3
M17C	2
M20	1

Fuente: Elaboración propia

Con estos resultados se observa que mezclas M13, M33, M15, M26, M26C y M31, tienen resultados similares en la sumatoria de calificaciones, por lo que pueden ser consideradas como posibles formulaciones base.

Adicionalmente, las mezclas que se indicaron como posibles formulaciones base se llevan a envejecimiento (100°C por 24 horas) para verificar si hay variación en el comportamiento del material con el tiempo. Luego de que culmina el tiempo de ensayo, se observa que todas las mezclas que contienen el primer antioxidante sufren de un manchado fuerte, presentando un color café oscuro, mientras que la que tiene el segundo antioxidante presenta un manchado leve, presentando un color ámbar claro, como se observa en la figura 21.

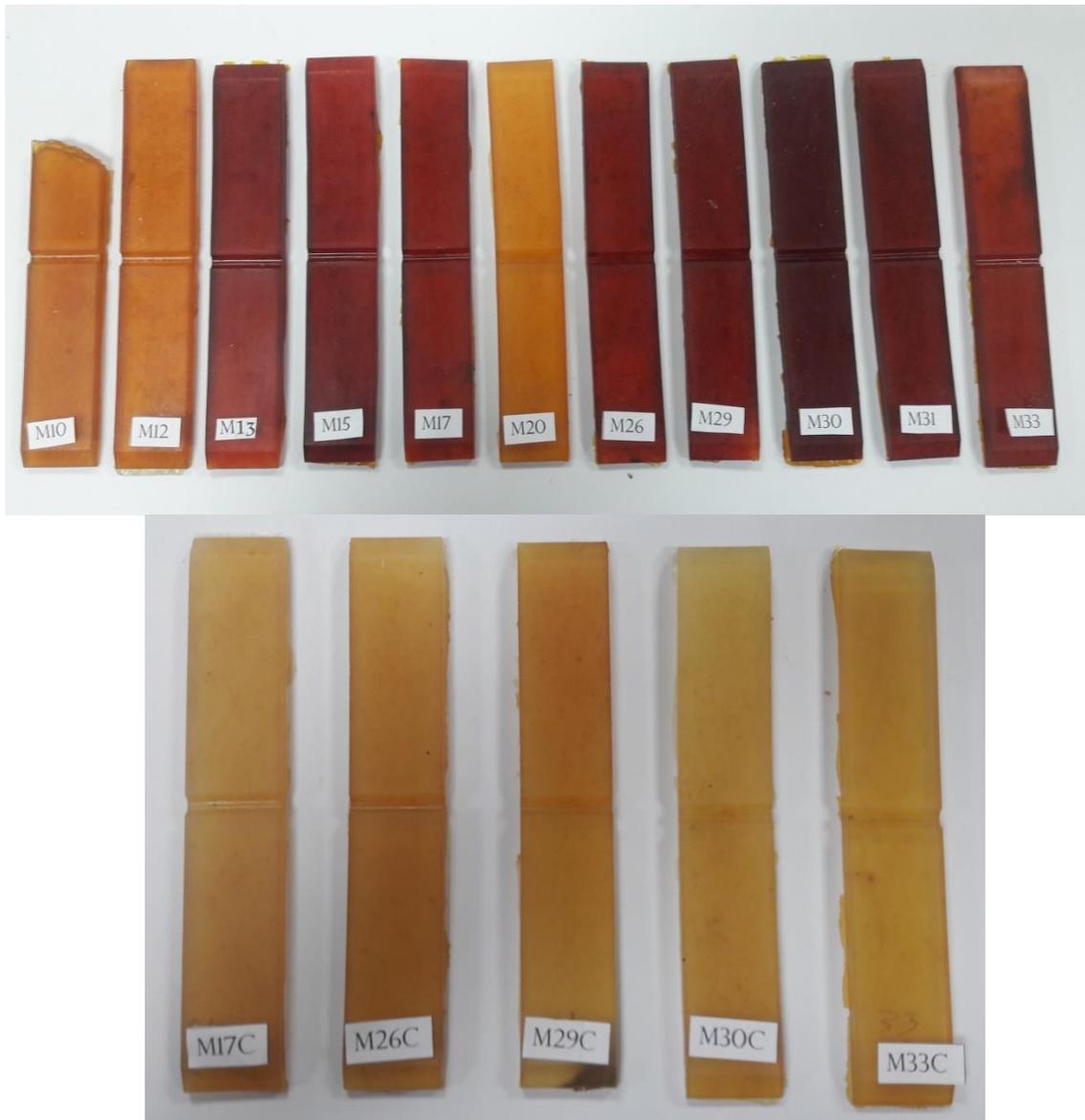
Figura 21. Muestras preseleccionadas con el primer y segundo antioxidante después de envejecimiento



Fuente: Elaboración propia

Frente a esto se decidió llevar a envejecimiento una muestra de cada compuesto para verificar el resultado obtenido anteriormente. En la figura 22 se observa en la parte superior las probetas de los compuestos con el primer antioxidante y en la parte inferior los compuestos con el segundo antioxidante.

Figura 22. Probetas con el primer (parte superior) y segundo (parte inferior) antioxidante después de envejecimiento



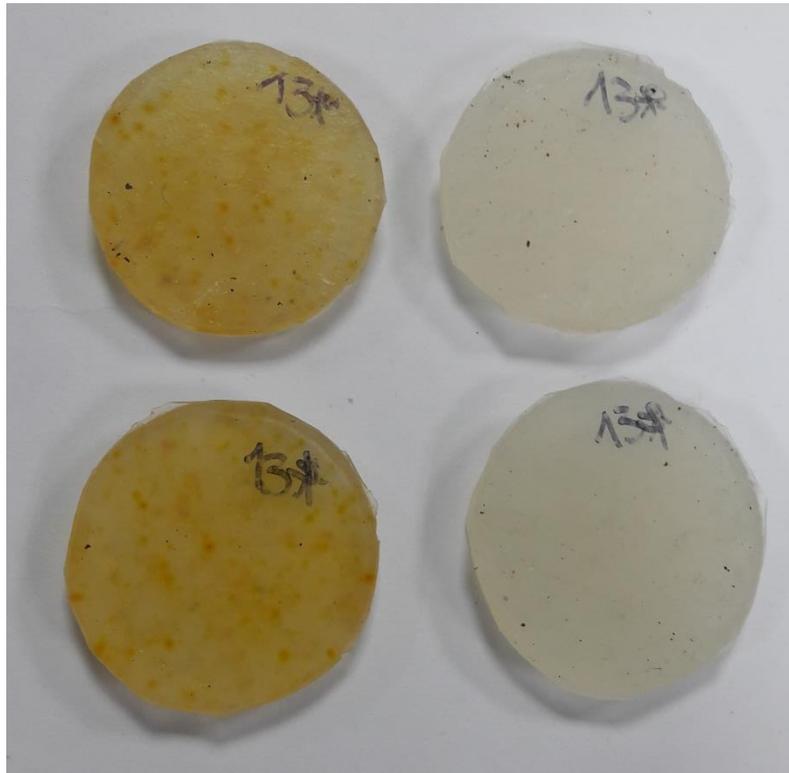
Fuente: Elaboración propia

El resultado del comportamiento de las mezclas frente a la temperatura, sugiere que debe utilizarse en conjunto con el antioxidante, un aditivo que ayude a proteger a la mezcla de las altas temperaturas, específicamente en el proceso de montaje del calzado de 100°C, el cual es la cera polietilénica. Para comprobar si efectivamente protege contra la temperatura, se selecciona la mezcla con mejores resultados del primer antioxidante y del segundo antioxidante, las cuales son M13 y M26C, añadiéndole además del

antioxidante, la cera, la cual debe suministrarse en una dosificación entre 0,5 PHR y 1 PHR, según las indicaciones brindadas por el proveedor.

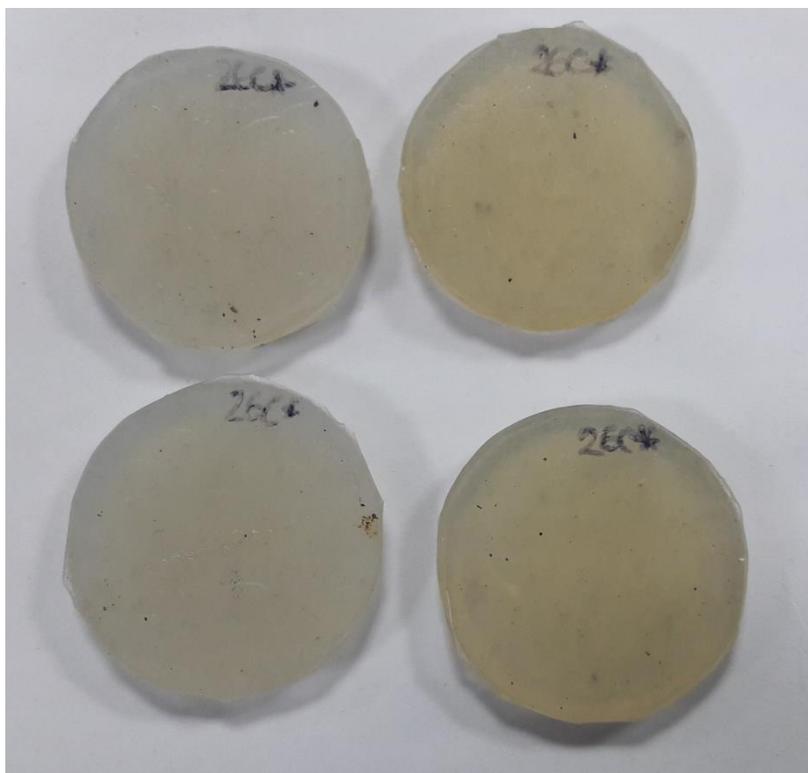
Posteriormente se llevan a horno MEMMERT con circulación de aire (ANEXO A, EQUIPOS: HORNO CON CIRCULACIÓN DE AIRE) los compuestos M13 y M26C con el máximo de cera polietilénica, durante 1 hora a 100°C, obteniendo como resultado lo que se observa en las figuras 23 y 24.

Figura 23. Compuesto M13 con cera polietilénica después (izquierda) y antes (derecha) de horno.



Fuente: Elaboración propia

Figura 24. Compuesto M26C con cera polietilénica antes (izquierda) y después (derecha) de horno.



Fuente: Elaboración propia

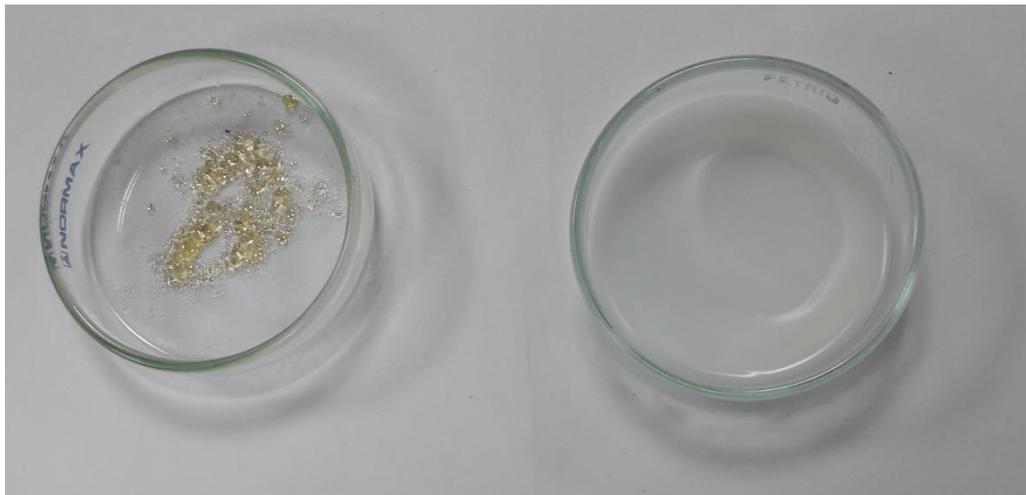
A partir de los resultados obtenidos añadiendo la cera, se decide llevar al horno únicamente los antioxidantes para observar su respuesta frente a la temperatura, El resultado se observa en las figuras 25 y 26.

Figura 25. Primer antioxidante (izquierda) y segundo antioxidante (derecha) antes de horno.



Fuente: Elaboración propia

Figura 26. Primer antioxidante (izquierda) y segundo antioxidante (derecha) después de horno.



Fuente: Elaboración propia

Lo anterior demuestra que el primer antioxidante es un agente manchante con la temperatura, es decir que al estar expuesto a una temperatura de 100°C, el antioxidante se degrada y se torna de un color amarillo, por lo que su uso debe ser anulado en esta formulación debido a que el resultado que se busca es la transparencia del compuesto.

Como el primer antioxidante no debe ser utilizado, se realiza una revisión de los resultados de las pruebas de laboratorio y se encuentra que los compuestos que contienen el segundo antioxidante no fueron destacados en el análisis de la resistencia a la flexión, pero el que obtuvo mejor resultado dentro del ensayo, fue el M33C, el cual contiene la dosificación mínima del antioxidante, a diferencia de los demás que contienen la máxima, lo que sugiere que la resistencia a la flexión del compuesto mejora si se disminuye la dosificación del antioxidante.

Además, a partir de la calificación de las mezclas, se tiene únicamente como destacado el compuesto M26C, apuntando a que la formulación base sea la mezcla M26C con la dosificación mínima del segundo antioxidante. Para verificar lo anterior se realizan nuevos ensayos de caracterización y de esta forma evaluar las propiedades físicas y mecánicas del compuesto, incluyendo ahora la cera polietilénica al compuesto M26C, descrito en la tabla 20, el cual de aquí en más se llamará formulación base.

Tabla 20. Composición formulación base.

Material	PHR
Caucho sintético (BR)	60
Estireno- Butadieno (1502)	10
Estireno- Butadieno (1205)	30
Segundo antioxidante	0,3
Relleno	10
Polietilenglicol	5% del peso del relleno
Aceite parafínico	2,5
Cera polietilénica	1

Fuente: Elaboración propia

3.9 FORMULACIÓN BASE

A continuación se describen los resultados de la medición de las propiedades físicas y mecánicas de la formulación base.

3.9.1 Densidad. De la misma forma que se determinó la densidad para los demás compuestos, se determina la densidad de la formulación base, arrojando como resultado 0,9 g/cm³.

3.9.2 Resistencia a la Abrasión. La abrasión se mide en 3 probetas diferentes, obteniendo como resultado la tabla 21.

Tabla 21. Abrasión formulación base en mm³

	A	B	C	Promedio
Formulación base	63,81	77,09	62,75	67,88

Fuente: Elaboración propia

3.9.3 Dureza. Los resultados de la dureza SHORE A se encuentran en la tabla 22.

Tabla 22. Dureza SHORE A formulación base

	A	B	C	Promedio
Formulación base	50,4	48,5	47,9	48,93

Fuente: Elaboración propia

3.9.4 Resistencia a la flexión. Luego de 50.000 ciclos la probeta muestra ruptura total. Teniendo en cuenta que la compañía tiene un estándar para el calzado de licitación para el calzado del Ejército Nacional de 200.000 ciclos, este compuesto no cumpliría con el estándar, pero para calzado que no está destinado a la licitación el estándar es de 50.000 ciclos, por lo que este compuesto cumple con el estándar de calidad de la compañía.

3.9.5 Resistencia al desgarre/ rasgadura. Los resultados de la fuerza máxima se encuentran en la tabla 23.

Tabla 23. Fuerza máxima (N) formulación base

	A	B	C	Promedio
Formulación base	21,37	9,02	15,52	15,30

Fuente: Elaboración propia

Los resultados del esfuerzo máximo se encuentran en la tabla 24.

Tabla 24. Esfuerzo máximo (N/m) formulación base

	A	B	C	Promedio
Formulación base	8654,49	532,14	4171,51	4452,71

Fuente: Elaboración propia

3.9.6 Resistencia a la tensión. Los resultados de la carga máxima se encuentran en la tabla 25.

Tabla 25. Carga máxima (N) formulación base

	A	B	C	Promedio
Formulación base	9	7	14	10

Fuente: Elaboración propia

Los resultados de la elongación máxima se encuentran en la tabla 26.

Tabla 26. Elongación máxima (N/m) formulación base

	A	B	C	Promedio
Formulación base	126	59	248	144,33

Fuente: Elaboración propia

Con estos resultados, se tiene el cumplimiento del primer y segundo objetivo planteados inicialmente: establecer la combinación de cauchos sintético y natural para que el compuesto sea traslúcido, teniendo como combinación 60 PHR de caucho sintético, 10 PHR de Estireno-Butadieno 1502 y 30 PHR de Estireno-Butadieno 1205. Y seleccionar una formulación base de acuerdo con los estándares de calidad de la compañía, incluyendo en la formulación un antioxidante en proporción de 0,3 PHR, 10 PHR de relleno, 5% del peso de relleno en polietilenglicol, 2,5 PHR de aceite parafínico y 1 PHR de cera polietilénica, arrojando unos resultados satisfactorios en las pruebas físicas y mecánicas.

4. VARIACIÓN DOSIFICACIÓN DE ADITIVOS

Los posibles aditivos a variar dentro de la formulación son el antioxidante utilizado y la cera polietilénica, debido a que anteriormente se ha realizado la evaluación de la formulación dosificando en cantidad mínima y máxima del antioxidante para llegar así a la formulación base, en este capítulo se realiza únicamente la variación de la dosificación de la cera polietilénica.

Como se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con las especificaciones del proveedor, la cera puede utilizarse en un rango de 0,5 a 1 PHR, por lo cual se evalúa la formulación con la cantidad mínima (0,5 PHR), la cantidad máxima (1 PHR) y una cantidad intermedia (0,75 PHR). A continuación se enlistan los resultados de los análisis de laboratorio.

4.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS

4.1.1 Densidad. La densidad de la formulación en ninguno de los tres casos evaluados varía, obteniendo como resultado 0,9 g/cm³.

4.1.2 Resistencia a la abrasión. En la tabla 27 y el gráfico 8 se muestran los resultados del ensayo.

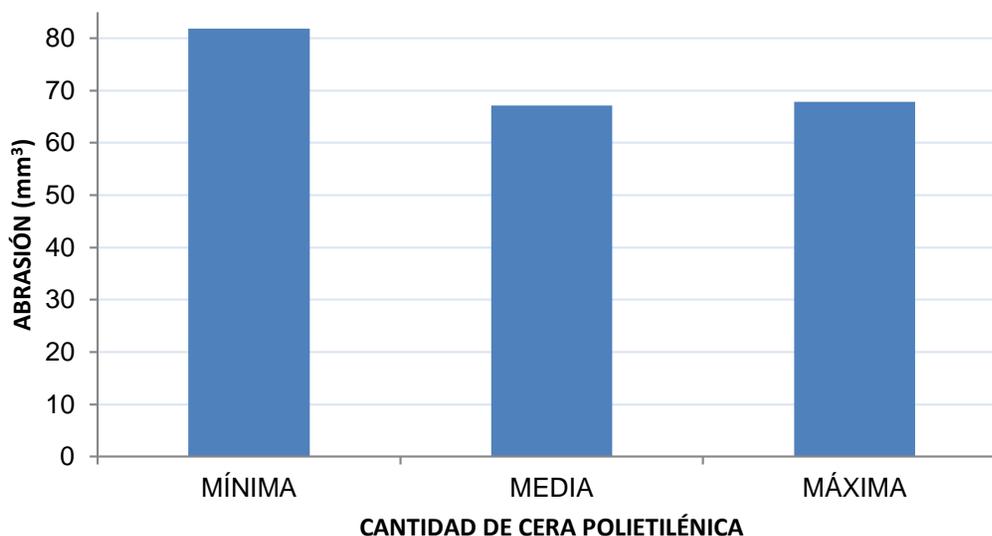
Tabla 27. Resistencia a la abrasión (mm³) variación cantidad de cera polietilénica en la formulación base

Cantidad cera	A	B	C	Promedio	Desviación σ
Mínima	107,29	74,74	63,46	81,83	5,51
Media	69,45	71,45	60,52	67,14	2,97
Máxima	63,81	77,09	62,75	67,88	2,54

Fuente: Elaboración propia

Se observa una gran dispersión de los datos, esto se puede atribuir a que, a pesar de que se le realiza limpieza entre ensayo y ensayo, pueden quedar residuos del compuesto obstruyendo los granos de la lija, haciendo por consiguiente que los datos tengan bastante variabilidad.

Gráfico 8. Resistencia a la abrasión promedio (mm³) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base



Fuente: Elaboración propia

4.1.3 Dureza. En la tabla 28 y el gráfico 9 se muestran los resultados del ensayo.

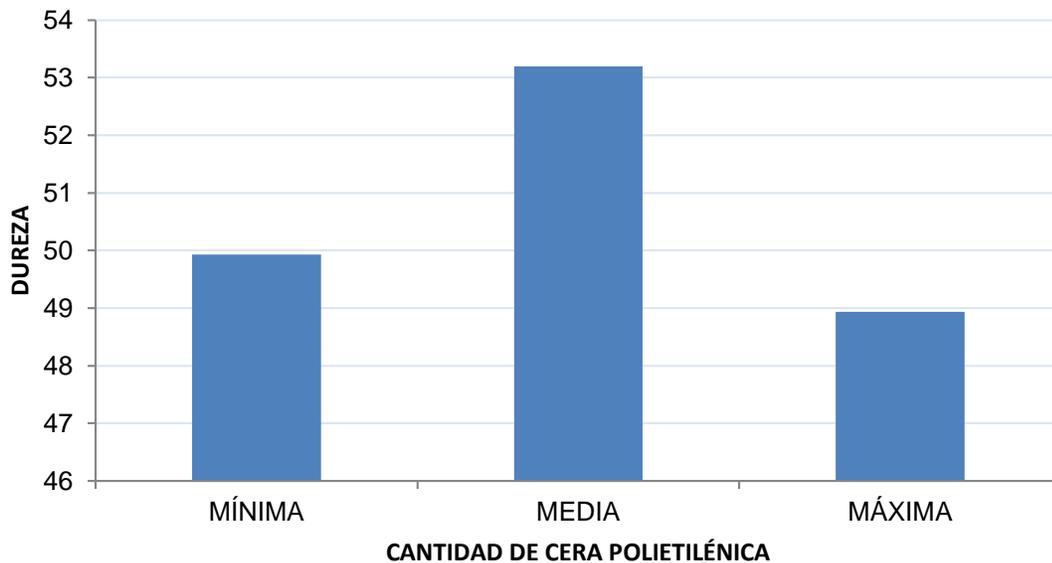
Tabla 28. Dureza SHORE A variación cantidad de cera polietilénica en formulación base

Cantidad de cera	A	B	C	Promedio	Desviación σ
Mínima	50,6	49,5	49,7	49,93	0,44
Media	53,5	54,1	52,0	53,20	1,45
Máxima	50,4	48,5	47,9	48,93	1,01

Fuente: Elaboración propia

Se observa una desviación mínima de los datos.

Gráfico 9. Dureza SHORE A promedio variación cantidad de cera polietilénica en formulación base



Fuente: Elaboración propia

4.1.4 Resistencia a la flexión. En la tabla 29 se muestran los resultados del ensayo.

Tabla 29. Resistencia a la flexión variación cantidad de cera polietilénica en formulación base

Cantidad cera	Observaciones
Mínima	Ruptura total a 15.000 ciclos
Media	Ruptura total a 19.050 ciclos
Máxima	Ruptura total a 18.900 ciclos

Fuente: Elaboración propia

Como se ha mencionado, el estándar de la compañía es que la probeta no presente una ruptura mayor a 15 mm luego de 50.000 ciclos, con estos resultados, ninguno de los compuestos cumple con el estándar de calidad, pero el que tiene cantidad media de cera polietilénica, tiene un mejor resultado.

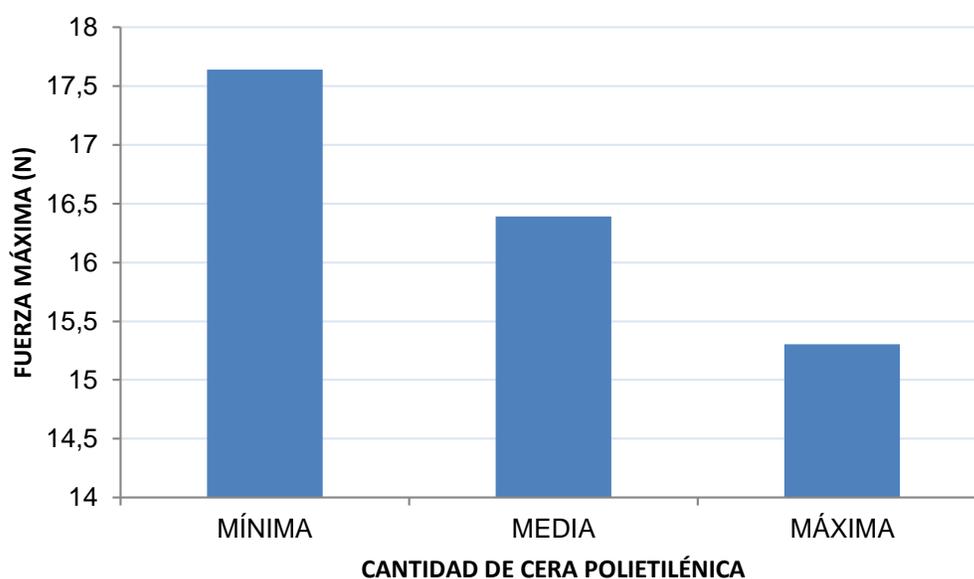
4.1.5 Resistencia al desgarre/rasgadura. En la tabla 30 y el gráfico 10 se muestran los resultados de fuerza máxima.

Tabla 30. Fuerza máxima (N) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base

Cantidad de cera	A	B	C	Promedio	Desviación σ
Mínima	25,68	12,32	14,91	17,64	0,69
Media	20,47	14,47	14,24	16,39	0,03
Máxima	21,37	9,02	15,52	15,30	0,66

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 10. Fuerza máxima promedio (N) variación de cera polietilénica en formulación base



Fuente: Elaboración propia

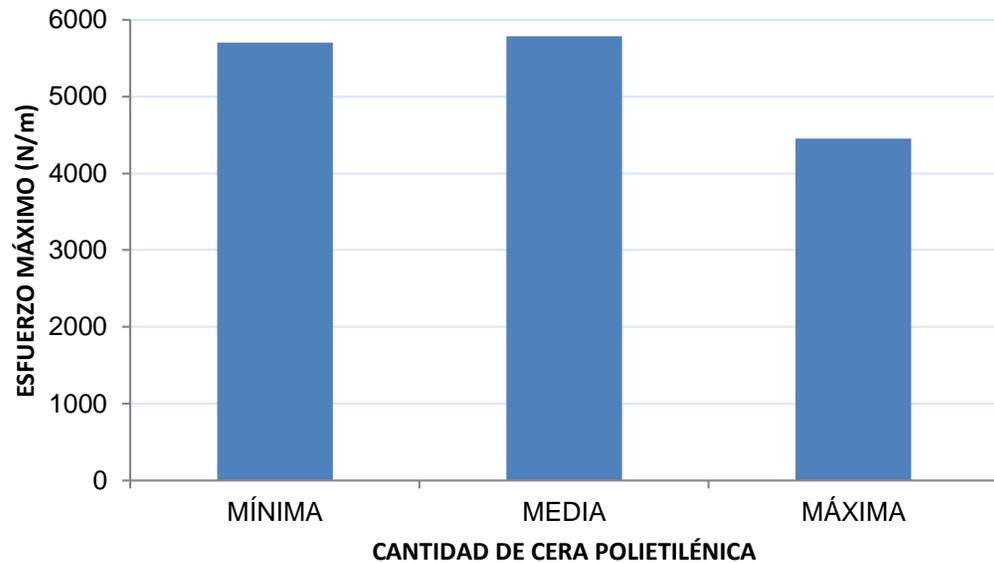
En la tabla 31 y el gráfico 11 se muestran los resultados de esfuerzo máximo.

Tabla 31. Esfuerzo máximo (N/m) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base

Cantidad de cera	A	B	C	Promedio
Mínima	9672,07	2725,20	4706,62	5701,30
Media	8698,55	4214,71	4446,33	5786,53
Máxima	8654,49	532,14	4171,51	4452,71

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 11. Esfuerzo máximo promedio (N/m) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base



Fuente: Elaboración propia

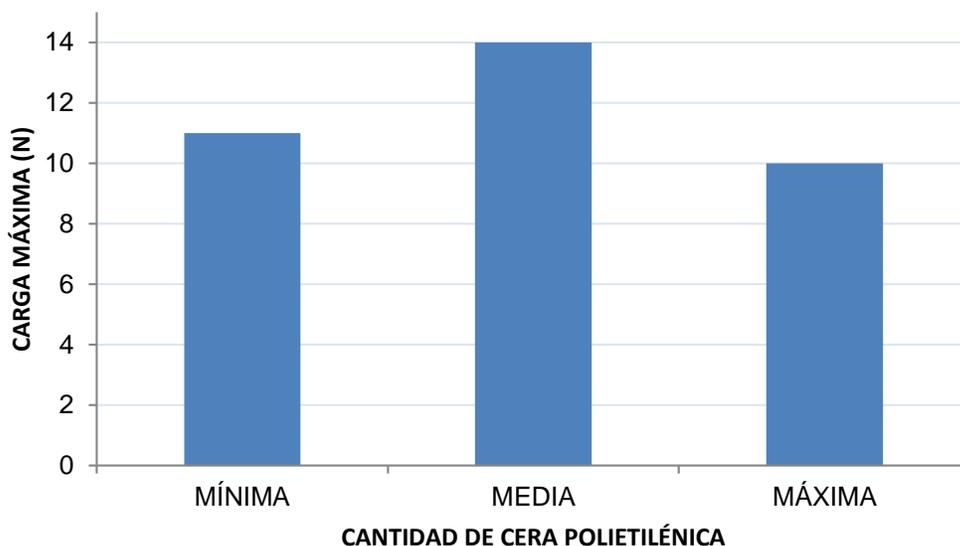
4.1.6 Resistencia a la tensión. En la tabla 32 y el gráfico 12 se muestran los resultados de carga máxima.

Tabla 32. Carga máxima (N) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base

Cantidad de cera	A	B	C	Promedio	Desviación σ
Mínima	11	11	11	11	0,38
Media	13	11	18	14	1,35
Máxima	9	7	14	10	0,96

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 12. Carga máxima promedio (N) variación de cera polietilénica en formulación base



Fuente: Elaboración propia

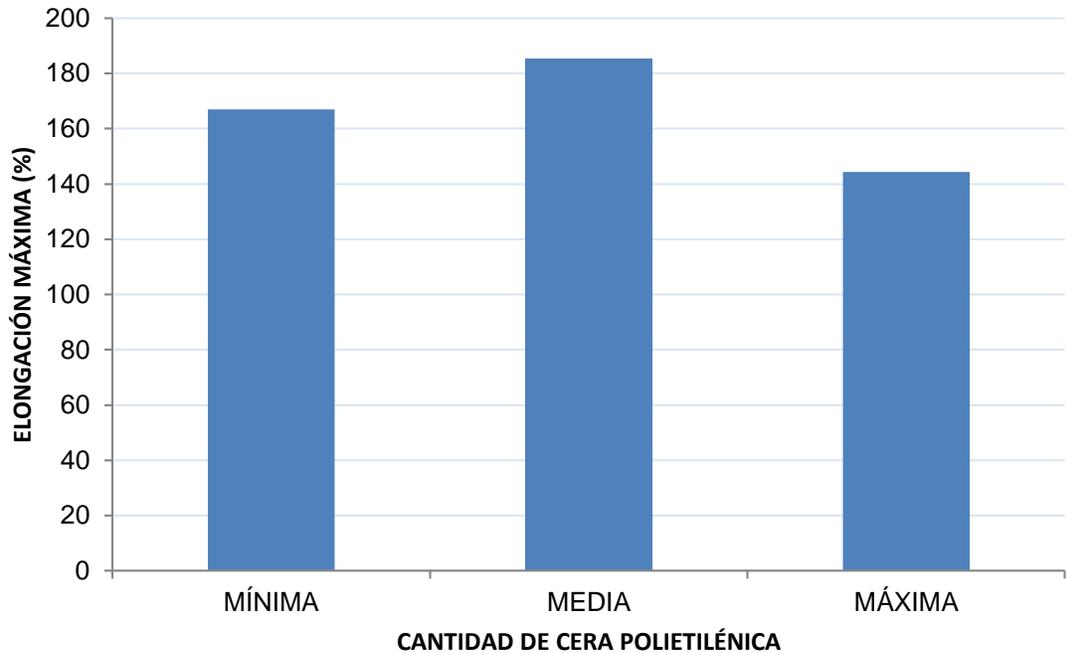
En la tabla 33 y el gráfico 13 se muestran los resultados de la elongación máxima.

Tabla 33. Elongación máxima (%) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base

Cantidad de cera	A	B	C	Promedio
Mínima	164	178	159	167,00
Media	141	111	304	185,33
Máxima	126	59	248	144,33

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 13. Elongación máxima promedio (%) variación cantidad de cera polietilénica en formulación base



Fuente: Elaboración propia

4.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS: CONTRASTES ORTOGONALES

El diseño de experimentos de contrastes ortogonales permite comparar cada uno de los niveles aplicados en la experimentación, evaluando si éstos son iguales entre sí o si por el contrario, inciden sobre la variable de respuesta del experimento.

Este diseño se puede definir como una combinación lineal de las medias de los niveles, definida por la sumatoria de los productos de las medias por un coeficiente asignado que depende de la hipótesis planteada. Es además, ortogonal cuando la suma de los productos es igual a cero, de la forma:

$$\sum_{n=0}^n \mu_n * C_{n,j} = 0$$

La importancia de realizar este diseño de experimentos radica en que, como se ha mencionado, permite evaluar cada uno de los niveles y contrastarlos entre sí para determinar si las modificaciones en la formulación tienen efecto en las variables de respuesta. Consecuentemente, la variable independiente en el experimento es la cantidad de cera añadida al compuesto, es decir cada uno de los niveles: la cantidad máxima (1 PHR), la cantidad media (0,75 PHR) y la cantidad mínima (0,5 PHR) de cera polietilénica;

esta variable se define como independiente porque es la manipulada directamente y sobre la cual se puede tener control. Las variables dependientes en el experimento son los resultados de los ensayos de laboratorio, es decir, abrasión, rasgadura, tensión y dureza, porque el comportamiento de estos será el reflejo del efecto de la modificación de cantidad de cera en el compuesto. La principal ventaja que tiene este diseño de experimentos es la fácil interpretación de los resultados ya que desde el inicio se le otorga un valor a cada hipótesis y al realizar los cálculos correspondientes se compara el cociente de la suma de cuadrados de la hipótesis entre la suma de cuadrados del error con el valor de la prueba F brindado por tablas encontradas en la literatura³⁰.

4.2.1 Contrastes ortogonales prueba de abrasión. Para el diseño de experimentos de contrastes ortogonales, las hipótesis son llamadas Q, en las cuales se presume que los niveles son iguales entre sí, para ello el nivel 1 es la cantidad máxima de cera, el nivel 2, la cantidad media y el nivel 3 es la cantidad mínima de cera. Como se muestra a continuación:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_2$$

$$Q_2: \mu_1 = \mu_3$$

$$Q_3: \mu_2 = \mu_3$$

La hipótesis Q_1 afirma que para la prueba de abrasión, la dosificación máxima de cera tiene los mismos resultados que la cantidad media de cera. La hipótesis Q_2 asevera que la dosificación máxima de cera tiene el mismo efecto en los resultados de abrasión que la dosificación mínima. Finalmente, la hipótesis Q_3 indica que la cantidad media de cera, en términos de abrasión, incide de igual manera que la cantidad mínima de cera.

Las hipótesis planteadas anteriormente se igualan cada una a 0 para así obtener los coeficientes para el diseño.

$$Q_1: \mu_1 - \mu_2 = 0$$

$$Q_2: \mu_1 - \mu_3 = 0$$

$$Q_3: \mu_2 - \mu_3 = 0$$

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}
Q_1	1	-1	0
Q_2	1	0	-1
Q_3	0	1	-1

Con los coeficientes del diseño, se procede a reordenar los datos de forma que los tratamientos se expresen en las columnas y las repeticiones en las filas. En la tabla 34 se observan los datos.

³⁰ MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y análisis de experimentos. 2 ed. Balderas, México: Ed. Limusa Wiley, 2006. p. 644

Tabla 34. Datos de abrasión diseño de experimentos

Repeticiones	Nivel 1 (máxima)	Nivel 2 (media)	Nivel 3 (mínima)
1	63,81	69,45	107,29
2	77,09	71,45	74,74
3	62,75	60,52	63,46
Total	203,65	201,42	245,49

Fuente: Elaboración propia

$$\hat{Q}_1 = \sum C_j * y_j = (1 * 203,6574) + (-1 * 201,4220) + (0 * 245,4902) = 2,2327$$

$$\hat{Q}_2 = \sum C_j * y_j = (1 * 203,6574) + (0 * 201,4220) + (-1 * 245,4902) = -41,8355$$

$$\hat{Q}_3 = \sum C_j * y_j = (0 * 203,6574) + (1 * 201,4220) + (-1 * 245,4902) = -44,0682$$

$$SC(\hat{Q}_1) = \frac{\hat{Q}_1^2}{r \sum C_j^2} = \frac{2,2327^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 0,8308$$

$$SC(\hat{Q}_2) = \frac{\hat{Q}_2^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-41,8355)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 291,7015$$

$$SC(\hat{Q}_3) = \frac{\hat{Q}_3^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-44,0682)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 323,6677$$

$$c = \frac{1}{n} \left(\sum_i \sum_j y_{ij} \right)^2 = \frac{1}{9} (650,5669)^2 = 47026,3657$$

$$SCA = \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 - c = \frac{1}{3} * (142311,4972) - 47026,3657g = 410,8$$

$$SCT = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - c = 48668,6524 - 47026,3657 = 1642,2867$$

$$SCE = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 = 48668,6524 - \frac{1}{3} * (142311,4972) = 1231,4867$$

$$MCE = \frac{SCE}{n - k} = \frac{1231,4867}{9 - 3} = 205,2478$$

$$F_1 = \frac{SC(\hat{Q}_1)}{MCE} = \frac{0,8303}{205,2478} = 4,0478 * 10^{-3}$$

$$F_2 = \frac{SC(\hat{Q}_2)}{MCE} = \frac{291,7075}{205,2478} = 1,4212$$

$$F_3 = \frac{SC(\hat{Q}_3)}{MCE} = \frac{323,6677}{205,2478} = 1,5769$$

De acuerdo con la bibliografía³¹, la confiabilidad de la prueba F adecuada es del 95%

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,6} = 5,99$$

$$F_1 < F_{0.05,1,6} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_2$$

$$F_2 < F_{0.05,1,6} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_3$$

$$F_3 < F_{0.05,1,6} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_3$$

4.2.2 Contrastes ortogonales prueba de rasgadura. De la misma forma en la que se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de abrasión, se realizaron los cálculos para la prueba de rasgadura, obteniendo como resultado lo que se enuncia a continuación:

Hipótesis:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_2$$

$$Q_2: \mu_1 = \mu_3$$

$$Q_3: \mu_2 = \mu_3$$

Pruebas F para las hipótesis:

$$F_1 = 0,0528$$

$$F_2 = 0,2430$$

$$F_3 = 0,0692$$

³¹ MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y análisis de experimentos. 2 ed. Balderas, México: Ed. Limusa Wiley, 2006. p. 42

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,6} = 5,99$$

$$F_1 < F_{0.05,1,6} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_2$$

$$F_2 < F_{0.05,1,6} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_3$$

$$F_3 < F_{0.05,1,6} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_3$$

El desarrollo detallado del diseño de experimentos para la prueba de rasgadura se encuentra consignado en el ANEXO C.

4.2.3 Contrastes ortogonales prueba de tensión. De la misma forma en la que se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de abrasión, se realizaron los cálculos para la prueba de tensión, obteniendo como resultado lo que se enuncia a continuación:

Hipótesis:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_2$$

$$Q_2: \mu_1 = \mu_3$$

$$Q_3: \mu_2 = \mu_3$$

Pruebas F para las hipótesis:

$$F_1 = 2,7692$$

$$F_2 = 0,1731$$

$$F_3 = 1,5577$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,6} = 5,99$$

$$F_1 < F_{0.05,1,6} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_2$$

$$F_2 < F_{0.05,1,6} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_3$$

$$F_3 < F_{0.05,1,6} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_3$$

El desarrollo detallado del diseño de experimentos para la prueba de tensión se encuentra consignado en el ANEXO C.

4.2.4 Contrastes ortogonales prueba de dureza. De la misma forma en la que se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de abrasión, se realizaron los cálculos para la prueba de tensión, obteniendo como resultado lo que se enuncia a continuación:

Hipótesis:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_2$$

$$Q_2: \mu_1 = \mu_3$$

$$Q_3: \mu_2 = \mu_3$$

Pruebas F para las hipótesis:

$$F_1 = 25,4679$$

$$F_2 = 1,3989$$

$$F_3 = 14,9288$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,6} = 5,99$$

$$F_1 > F_{0.05,1,6} \quad Q_1 \text{ se rechaza, por lo que } \mu_1 \neq \mu_2$$

$$F_2 < F_{0.05,1,6} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_3$$

$$F_3 > F_{0.05,1,6} \quad Q_3 \text{ se rechaza, por lo que } \mu_2 \neq \mu_3$$

El desarrollo detallado del diseño de experimentos para la prueba de dureza se encuentra consignado en el ANEXO C.

4.2.5 Conclusiones diseño de experimentos. En la tabla 35 se muestra un consolidado de los resultados del diseño de experimentos.

Tabla 35. Consolidado de resultados diseño de experimentos variación de cera polietilénica

Hipótesis	Q ₁ : $\mu_1 = \mu_2$	Q ₂ : $\mu_1 = \mu_3$	Q ₃ : $\mu_2 = \mu_3$
Prueba de abrasión	Se acepta	Se acepta	Se acepta
Prueba de rasgadura	Se acepta	Se acepta	Se acepta
Prueba de tensión	Se acepta	Se acepta	Se acepta
Prueba de dureza	Se rechaza	Se acepta	Se rechaza

Fuente: Elaboración propia

A pesar de que los niveles no modifican la mayoría de las propiedades, sí afectan la dureza de la suela, es necesario que este valor sea mayor o igual a 50 debido a que, además de ser un estándar de calidad de la compañía, brindará comodidad al usuario del calzado.

Se observa que la cantidad mínima y máxima de cera tienen la misma afectación en la dureza, mientras que la cantidad intermedia de cera aumenta la dureza, consecuentemente, se debe utilizar el nivel 2 (cantidad de cera media). Para respaldar esta decisión se tiene en cuenta que el promedio de carga máxima es mayor en el nivel 2 que en el nivel 1 y 3.

A partir de la decisión tomada respecto a la dosificación de cera polietilénica, se llega a una nueva formulación que será sobre la cual se evalúen los costos, en la tabla 36 se muestra la formulación.

Tabla 36. Composición formulación

Material	PHR
Caucho natural (BR)	60
Estireno- Butadieno (1502)	10
Estireno- Butadieno (1205)	30
Segundo antioxidante	0,3
Relleno	10
Polietilenglicol	5% del peso del relleno
Aceite parafínico	2,5
Cera polietilénica	0,75

Fuente: Elaboración propia

Con este desarrollo del diseño de experimentos se cumplió el tercer objetivo: evaluar el comportamiento de la suela base formulada frente a cambios en las dosificaciones de los aditivos, ya que se midieron las propiedades físicas y mecánicas del compuesto frente a la variación en la adición de cera polietilénica y a su vez se evaluó el impacto que esta variación tiene sobre dichas propiedades físicas y mecánicas, permitiendo así decidir cuál dosificación se ajusta de mejor manera a los requerimientos presentados.

5. COSTOS

Para determinar el costo por kilogramo del compuesto, se establece el costo de cada material y su contribución dentro de la formulación, esto se expresa en la tabla 37, indicando el costo que tendría realizar 100 kilogramos del compuesto y luego 1 kilogramo.

Tabla 37. Costo de materia prima por kilogramo de compuesto traslúcido

Material	Kilogramos	Costo material por kilogramo	Costo total
Caucho Sintético (BR)	34,000	\$9.407	\$319.838
Estireno-Butadieno (1205)	20,000	\$11.191	\$223.820
Estireno-Butadieno (1502)	7,000	\$5.514	\$38.598
Aceite parafínico	1,650	\$12.496	\$20.618
Antioxidante	0,410	\$20.039	\$8.216
Cera polietilénica	0,500	\$13.219	\$6.609
Polietilenglicol	1,650	\$10.892	\$17.972
Relleno	33,000	\$53.247	\$1.757.151
Peróxido de Dicumilo	0,610	\$25.000	\$15.200
Total	98,820		\$2.408.072
Costo por kilogramo			\$24.368

Fuente: Elaboración propia

Actualmente, el costo por kilogramo del compuesto de suela convencional es de \$8.874, por lo que se concluye que no tiene viabilidad el proyecto con un costo por kilogramo tan elevado (3 veces mayor al costo del compuesto tradicional). También se encuentra que el material que más eleva el costo es el relleno, por lo que se evalúa la posibilidad de disminuir la cantidad de relleno utilizada en la formulación, para esto se plantea la utilización de la cantidad mínima, 2,5 PHR, una cantidad intermedia, 5 PHR, y eliminar por completo el relleno, 0 PHR.

5.1 MODIFICACIÓN CANTIDAD DE RELLENO

5.1.1 Propiedades físicas y mecánicas. Se realiza el compuesto de acuerdo con la formulación obtenida en el capítulo 4, disminuyendo la cantidad de relleno, polietilenglicol y aceite parafínico, ya que estos últimos dependen de la cantidad de relleno adicionada a la mezcla. Posteriormente se determinan las propiedades físicas y mecánicas como se ha venido realizando.

5.1.1.1 Densidad. Se determinó que la densidad de los compuestos es de 0,9 g/cm³.

5.1.1.2 Dureza. En la tabla 38 y el gráfico 14 se muestran los resultados del ensayo.

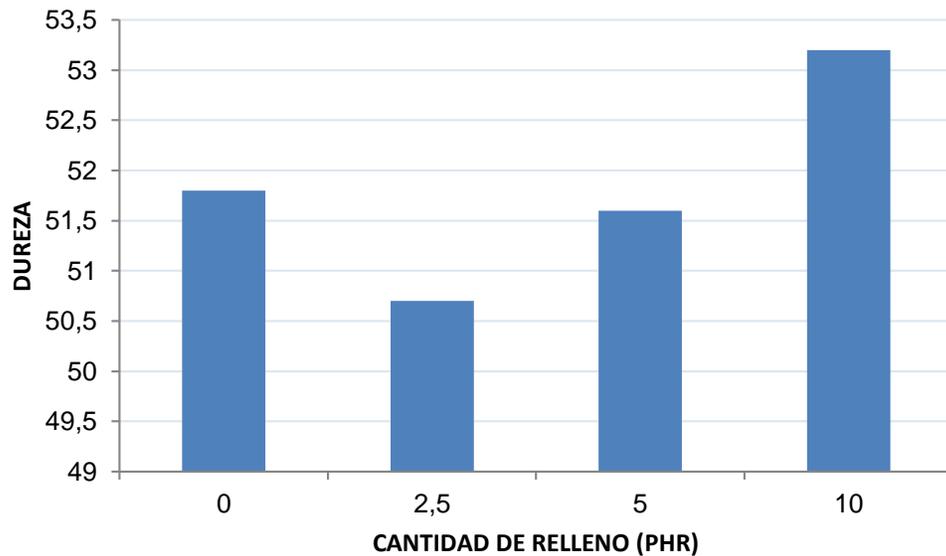
Tabla 38. Dureza SHORE A variación de relleno

Cantidad de relleno (PHR)	A	B	C	Promedio	Desviación σ
0	52,3	52,9	50,2	51,8	0,01
2,5	50,2	50,5	51,3	50,7	0,56
5	50,8	52,1	51,9	51,6	0,11
10	53,5	54,1	52,0	53,2	0,69

Fuente: Elaboración propia

Se observa que todos los datos tienen una desviación estándar bastante pequeña.

Gráfico 14. Dureza SHORE A promedio variación relleno



Fuente: Elaboración propia

5.1.1.3 Resistencia a la abrasión. En la tabla 39 y el gráfico 15 se muestran los resultados del ensayo.

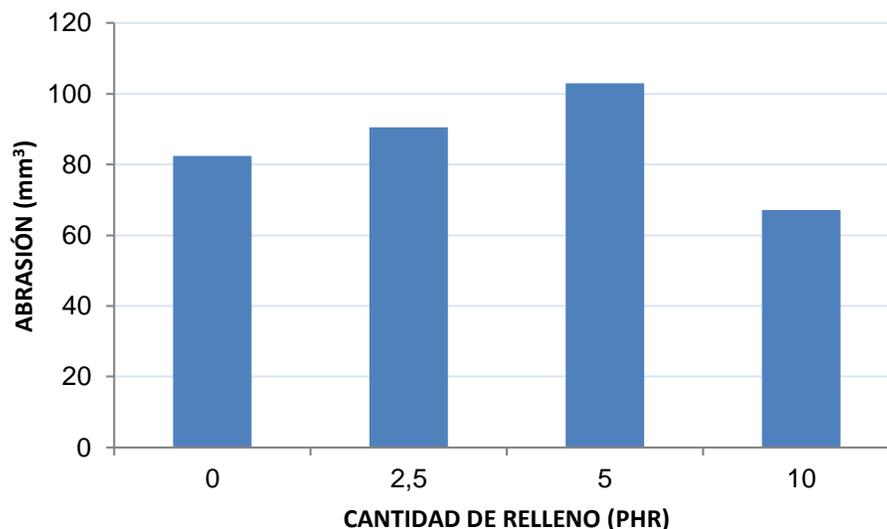
Tabla 39. Resistencia a la abrasión variación relleno

Cantidad de relleno (PHR)	A	B	C	Promedio	Desviación σ
0	90,63	71,00	85,60	82,41	1,68
2,5	90,90	88,36	92,27	90,51	2,37
5	88,15	107,62	113,23	103,00	8,62
10	69,45	71,45	60,52	67,14	9,31

Fuente: Elaboración propia

Se advierte una desviación de los datos bastante alta para los ensayos realizados con 5 y 10 PHR de relleno. Además, se observa que la dispersión de los valores obtenidos aumenta a medida que se realizaron las pruebas, esto puede atribuirse a que, a pesar de que se tuvo la precaución de limpiar la lija entre ensayo y ensayo, partículas del compuesto pudieron quedar adheridas a los granos del esmeril, afectado su grado de abrasión.

Gráfico 15. Resistencia a la abrasión promedio variación relleno.



Fuente: Elaboración propia

5.1.1.4 Resistencia a la flexión. En la tabla 40 se muestran los resultados del ensayo.

Tabla 39. Resistencia a la flexión variación relleno

Cantidad relleno (PHR)	Observaciones
0	Ruptura de 20 mm a 65.000 ciclos
2,5	Ruptura de 22 mm a 50.000 ciclos
5	Ruptura total a 39.000 ciclos
10	Ruptura total a 19.050 ciclos

Fuente: Elaboración propia

5.1.1.5 Resistencia al desgarre (rasgadura). En la tabla 41 y el gráfico 16 se muestran los resultados del ensayo en fuerza máxima.

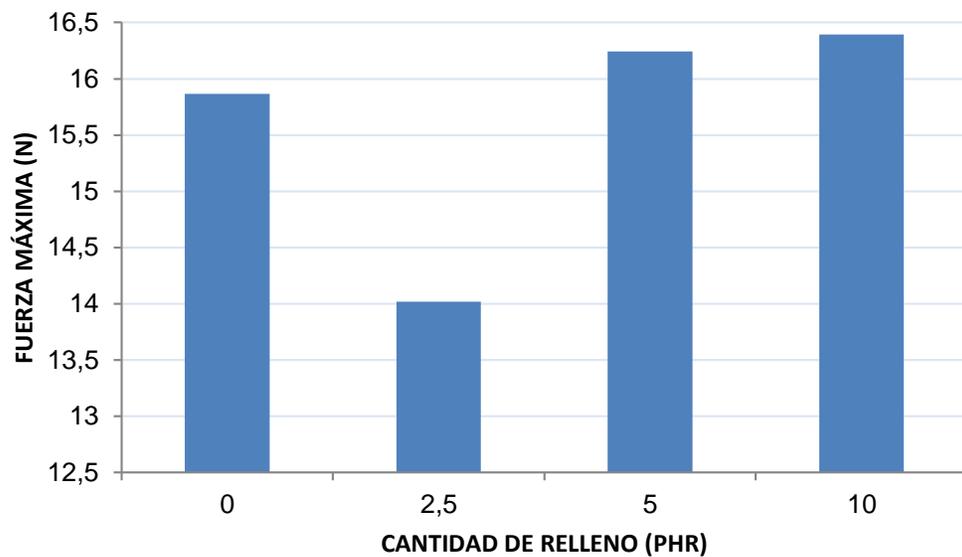
Tabla 40. Fuerza máxima (N) variación relleno

Cantidad de relleno (PHR)	A	B	C	Promedio	Desviación σ
0	17,22	15,35	15,02	15,86	0,12
2,5	14,02	20,36	7,68	14,02	0,80
5	16,02	18,35	14,3	16,24	0,31
10	20,47	14,47	14,24	16,39	0,38

Fuente: Elaboración propia

Se observa una desviación estándar mínima de los datos, esto significa que la dispersión también es pequeña.

Gráfico 16. Fuerza máxima promedio (N) variación relleno



Fuente: Elaboración propia

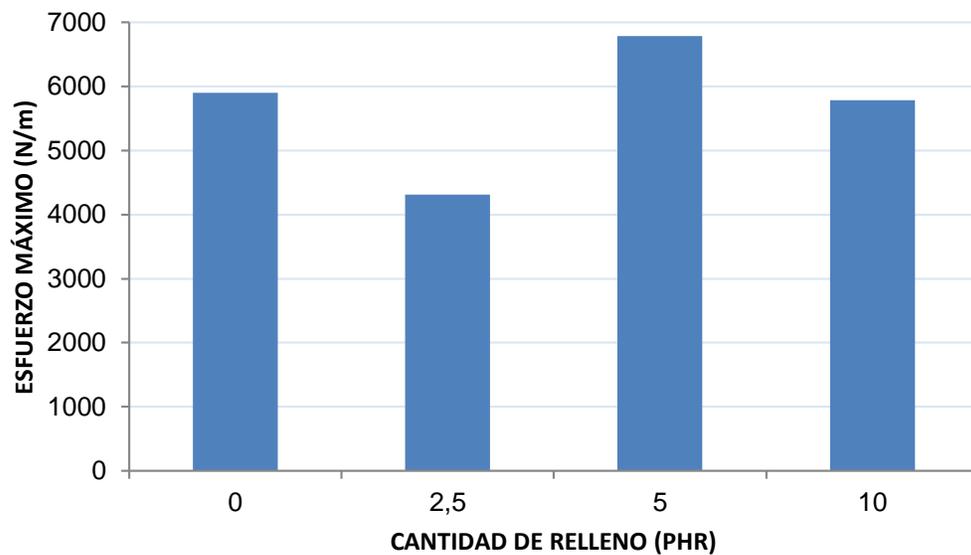
En la tabla 42 y el gráfico 17 se muestran los resultados del ensayo en esfuerzo máximo.

Tabla 41. Esfuerzo máximo (N/m) variación relleno

CANTIDAD DE RELLENO (PHR)	A	B	C	PROMEDIO
0	5900,82	7410,75	4404,81	5905,46
2,5	5077,38	7374,45	478,41	4310,08
5	8048,06	7293,26	5015,29	6785,53
10	8698,55	4214,71	4446,33	5786,53

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 17. Esfuerzo máximo promedio (N/m) variación relleno



Fuente: Elaboración propia

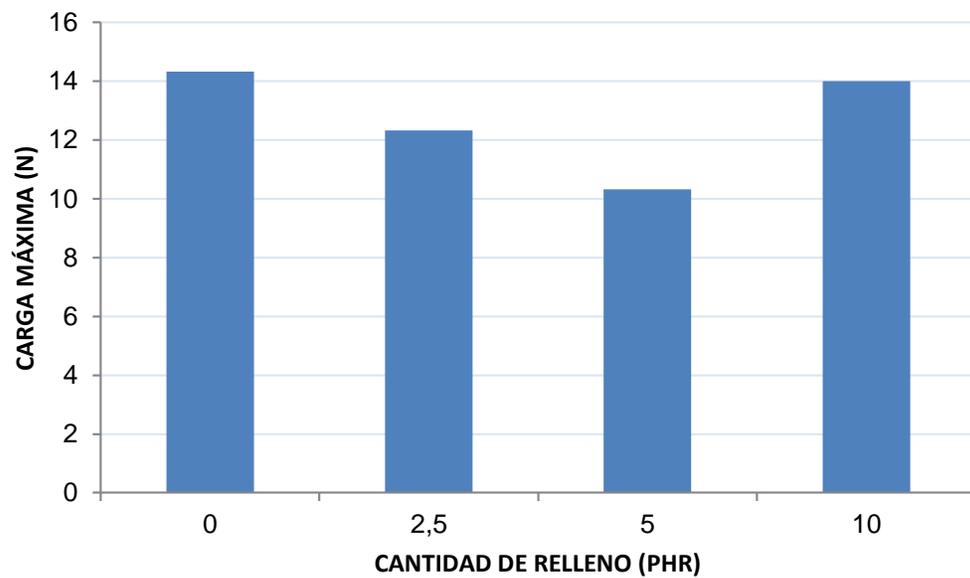
5.1.1.6 Resistencia a la tensión. En la tabla 43 y el gráfico 18 se muestran los resultados del ensayo de carga máxima; mientras que en la tabla 44 y el gráfico 19 se muestran los resultados del ensayo de elongación máxima.

Tabla 42. Carga máxima (N) variación relleno

Cantidad de relleno (PHR)	A	B	C	Promedio	Desviación σ
0	12	14	17	14,33	0,79
2,5	10	15	12	12,33	0,21
5	13	8	10	10,33	1,21
10	13	11	18	14,00	0,63

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 18. Carga máxima promedio (N) variación relleno



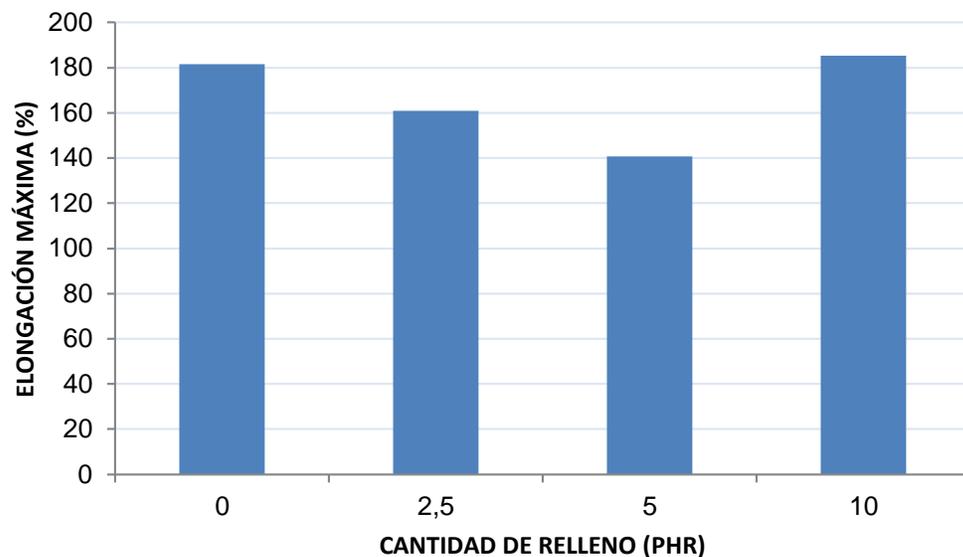
Fuente: Elaboración propia

Tabla 43. Elongación máxima (%) variación relleno

Cantidad de relleno (PHR)	A	B	C	Promedio
0	119	156	270	181,67
2,5	94	243	146	161,00
5	226	76	120	140,67
10	141	111	304	185,33

Fuente: Elaboración propia

Gráfico 19. Elongación máxima promedio (%) variación relleno



Fuente: Elaboración propia

5.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS: CONTRASTES ORTOGONALES

De la misma manera que en el capítulo 4 se realizó un diseño de experimentos de contrastes ortogonales para determinar si la variación en la dosificación de cera tenía incidencia en los resultados de los ensayo de laboratorio, en este punto es necesario realizar un nuevo diseño de experimentos que permita evaluar cada uno de los niveles y contrastarlos entre sí para determinar si las modificaciones en la formulación tienen efecto en las variables de respuesta. Consecuentemente, la variable independiente en el experimento es la cantidad de relleno añadida al compuesto, es decir cada uno de los niveles: 0 PHR, 2,5 PHR, 5 PHR y 10 PHR, que es la cantidad de relleno determinada inicialmente; esta variable se define como independiente porque es la manipulada directamente y sobre la cual se puede tener control. Las variables dependientes en el experimento son los resultados de los ensayos de laboratorio, es decir, abrasión, rasgadura, tensión y dureza, porque el comportamiento de estos será el reflejo del efecto de la modificación de cantidad de relleno en el compuesto.

A continuación se muestran los diseños de experimentos por ensayo.

5.2.1 Contrastes ortogonales prueba de abrasión. Para el diseño de experimentos de contrastes ortogonales, las hipótesis son llamadas Q, en las cuales se presume que los niveles son iguales entre sí, para ello el nivel 1 es 0 PHR de relleno en la formulación, el nivel 2 es 2,5 PHR, el nivel 3 es 5 PHR y el nivel 4 corresponde a la adición de 10 PHR de relleno. Aunque con 4 niveles se podrían plantear 6 hipótesis, se plantean sólo 3 debido a que lo que se busca con este diseño de experimentos es verificar si la variación de la cantidad de relleno (niveles 1, 2 y 3) tiene incidencia sobre los resultados originales de la formulación escogida anteriormente (nivel 4) Como se muestra a continuación:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_4$$

$$Q_2: \mu_2 = \mu_4$$

$$Q_3: \mu_3 = \mu_4$$

La hipótesis Q_1 afirma que para la prueba de abrasión, la dosificación de 0 PHR de relleno tiene los mismos resultados que añadir 10 PHR. La hipótesis Q_2 asevera que la dosificación de 2,5 PHR tiene el mismo efecto en los resultados de abrasión que la dosificación de 10 PHR. Finalmente, la hipótesis Q_3 indica que 5 PHR, en términos de abrasión, incide de igual manera que 10 PHR.

Las hipótesis planteadas anteriormente se igualan cada una a 0 para así obtener los coeficientes para el diseño.

$$Q_1: \mu_1 - \mu_4 = 0$$

$$Q_2: \mu_2 - \mu_4 = 0$$

$$Q_3: \mu_3 - \mu_4 = 0$$

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}	C_{4j}
Q_1	1	0	0	-1
Q_2	0	1	0	-1
Q_3	0	0	1	-1

Con los coeficientes del diseño, se procede a reordenar los datos de forma que los tratamientos se expresen en las columnas y las repeticiones en las filas. En la tabla 45 se observan los datos.

Tabla 44. Datos de abrasión diseño de experimentos para relleno

Repeticiones	Nivel 1 (0 PHR)	Nivel 2 (2,5 PHR)	Nivel 3 (5 PHR)	Nivel 4 (10 PHR)
1	90,63	90,90	88,15	69,45
2	71,00	88,36	107,62	71,45
3	85,60	92,27	113,23	60,52
TOTAL	247,24	271,53	308,99	201,42

Fuente: Elaboración propia

$$\hat{Q}_1 = \sum C_j * y_j = (1 * 247,2434) + (0 * 271,5344) + (0 * 308,9947) + (-1 * 201,4219) = 45,8215$$

$$\hat{Q}_2 = \sum C_j * y_j = (0 * 247,2434) + (1 * 271,5344) + (0 * 308,9947) + (-1 * 201,4219) = 70,1125$$

$$\hat{Q}_3 = \sum C_j * y_j = (0 * 247,2434) + (0 * 271,5344) + (1 * 308,9947) + (-1 * 201,4219) = 107,5728$$

$$SC(\hat{Q}_1) = \frac{\hat{Q}_1^2}{r \sum C_j^2} = \frac{45,8215^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 349,9350$$

$$SC(\hat{Q}_2) = \frac{\hat{Q}_2^2}{r \sum C_j^2} = \frac{70,1125^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 819,2938$$

$$SC(\hat{Q}_3) = \frac{\hat{Q}_3^2}{r \sum C_j^2} = \frac{107,5728^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 1928,6512$$

$$c = \frac{1}{n} \left(\sum_i \sum_j y_{ij} \right)^2 = \frac{1}{12} (1029,194)^2 = 88270,0927$$

$$SCA = \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 - c = \frac{1}{3} * (270908,7) - 88270,0927 = 2032,8191$$

$$SCT = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - c = 90932,96 - 88270,0927 = 2662,8718$$

$$SCE = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 = 90932,96 - \frac{1}{3} * (270908,7) = 1985,2655$$

$$MCE = \frac{SCE}{n - k} = \frac{1985,2655}{12 - 4} = 248,1582$$

$$F_1 = \frac{SC(\hat{Q}_1)}{MCE} = \frac{349,9350}{248,1582} = 1,5864$$

$$F_2 = \frac{SC(\hat{Q}_2)}{MCE} = \frac{819,2938}{248,1582} = 3,7142$$

$$F_3 = \frac{SC(\hat{Q}_3)}{MCE} = \frac{1928,6512}{248,1582} = 8,7433$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,8} = 5,32$$

$$F_1 < F_{0.05,1,8} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_4$$

$$F_2 < F_{0.05,1,8} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_4$$

$$F_3 > F_{0.05,1,8} \quad Q_3 \text{ se rechaza, por lo que } \mu_3 \neq \mu_4$$

5.2.2 Contrastes ortogonales prueba de rasgadura. De la misma forma en la que se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de abrasión, se realizaron los cálculos para la prueba de rasgadura, obteniendo como resultado lo que se enuncia a continuación:

Hipótesis:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_4$$

$$Q_2: \mu_2 = \mu_4$$

$$Q_3: \mu_3 = \mu_4$$

Pruebas F para las hipótesis:

$$F_1 = 0,0326$$

$$F_2 = 0,6565$$

$$F_3 = 0,0027$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,8} = 5,32$$

$$F_1 < F_{0.05,1,8} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_4$$

$$F_2 < F_{0.05,1,8} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_4$$

$$F_3 < F_{0.05,1,8} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_3 = \mu_4$$

El desarrollo detallado del diseño de experimentos para la prueba de rasgadura se encuentra consignado en el ANEXO D.

5.2.3 Contrastes ortogonales prueba de tensión. De la misma forma en la que se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de abrasión, se realizaron los cálculos para la prueba de tensión, obteniendo como resultado lo que se enuncia a continuación:

Hipótesis:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_4$$

$$Q_2: \mu_2 = \mu_4$$

$$Q_3: \mu_3 = \mu_4$$

Pruebas F para las hipótesis:

$$F_1 = 0,0234$$

$$F_2 = 0,5859$$

$$F_3 = 2,8359$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,8} = 5,32$$

$$F_1 < F_{0.05,1,8} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_4$$

$$F_2 < F_{0.05,1,8} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_4$$

$F_3 < F_{0.05,1,8}$ Q_3 se acepta, por lo que $\mu_3 = \mu_4$

El desarrollo detallado del diseño de experimentos para la prueba de tensión se encuentra consignado en el ANEXO D.

5.2.4 Contrastes ortogonales prueba de dureza. De la misma forma en la que se determinaron los coeficientes y resultados de suma de cuadrados para la prueba de abrasión, se realizaron los cálculos para la prueba de dureza, obteniendo como resultado lo que se enuncia a continuación:

Hipótesis:

$Q_1: \mu_1 = \mu_4$

$Q_2: \mu_2 = \mu_4$

$Q_3: \mu_3 = \mu_4$

Pruebas F para las hipótesis:

$F_1 = 3,3130$

$F_2 = 10,8481$

$F_3 = 4,3272$

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

$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,8} = 5,32$

$F_1 < F_{0.05,1,8}$ Q_1 se acepta, por lo que $\mu_1 = \mu_4$

$F_2 > F_{0.05,1,8}$ Q_2 se rechaza, por lo que $\mu_2 \neq \mu_4$

$F_3 < F_{0.05,1,8}$ Q_3 se acepta, por lo que $\mu_3 = \mu_4$

El desarrollo detallado del diseño de experimentos para la prueba de dureza se encuentra consignado en el ANEXO D.

5.2.5 Conclusiones diseños de experimentos. En la tabla 46 se muestra un consolidado de los resultados del diseño de experimentos.

Tabla 45. Consolidado de resultados diseño de experimentos variación de relleno

Hipótesis	Q ₁ : $\mu_1 = \mu_4$	Q ₂ : $\mu_2 = \mu_4$	Q ₃ : $\mu_3 = \mu_4$
Prueba de abrasión	Se acepta	Se acepta	Se rechaza
Prueba de rasgadura	Se acepta	Se acepta	Se acepta
Prueba de tensión	Se acepta	Se acepta	Se acepta
Prueba de dureza	Se acepta	Se rechaza	Se acepta

Fuente: Elaboración propia

A partir del diseño de experimentos se concluye el nivel 3 (5 PHR) difiere del nivel 4 (10 PHR) en la resistencia a la abrasión y el nivel 2 (2,5 PHR) difiere del nivel 4 (10 PHR) en la dureza del material. El nivel 1 (0 PHR) no difiere en el resultado de los ensayos respecto al tratamiento 4, por lo que es posible y adecuado no incluir relleno dentro de la formulación, variando así los costos de producción de cada kilogramo de compuesto.

En la tabla 47 se muestra la formulación final.

Tabla 46. Composición formulación final

Material	PHR
Caucho Sintético (BR)	60
Estireno- Butadieno (1502)	10
Estireno- Butadieno (1205)	30
Segundo antioxidante	0,3
Cera polietilénica	0,75

Fuente: Elaboración propia

5.3 COSTO POR KILOGRAMO DE COMPUESTO CON MODIFICACIÓN CANTIDAD DE RELLENO

Para determinar el costo por kilogramo del compuesto, se establece el costo de cada material y su contribución dentro de la formulación, esto se expresa en la tabla 48. Al eliminarse el relleno de la formulación, se elimina también su activador (polietilenglicol) y el aceite parafínico.

Tabla 47. Costo de materia prima por kilogramo de compuesto sin relleno

Material	Kilogramos	Costo material por kilogramo	Costo total
Caucho Sintético (BR)	34,000	\$9.407	\$319.838
Estireno-Butadieno (1205)	20,000	\$11.191	\$223.820
Estireno-Butadieno (1502)	7,000	\$5.514	\$38.598
Antioxidante	0,410	\$20.039	\$8.216
Cera polietilénica	0,500	\$13.219	\$6.609
Peróxido de Dicumilo	0,610	\$25.000	\$15.200
Total	62,52		\$612.281
Costo por kilogramo			\$9.794

Fuente: Elaboración propia

El nuevo costo de compuesto de caucho traslúcido es de \$9.794, es un valor más cercano a los \$8.874 que cuesta 1 kilogramo de compuesto de caucho convencional, por lo que tendrá mayor factibilidad de uso por la compañía.

Adicionalmente, como la formulación tiene una resistencia media a la flexión, se realiza una prueba de uso del calzado, donde después de 3 meses de utilización continua, se encuentra que la suela no ha sufrido ninguna ruptura o rasgadura. En la figura 27 se muestra el calzado sin uso, mientras que en la figura 28, su estado después de los 3 meses mencionados anteriormente. En la suela se empleó letras adhesivas con la palabra "CROYDON" y "DISCOVERY" como contramarca de la compañía.

Figura 27. Calzado sin uso, formulación sin relleno



Fuente: Elaboración propia

Figura 28. Calzado luego de 3 meses de uso



Fuente: Elaboración propia

Se observa que la suela ha sufrido de un fuerte manchado por el uso pero en general el material permanece con cierto grado de translucidez, ya que aún es posible leer la palabra "DISCOVERY" en ella.

6. CONCLUSIONES

- A partir de la experimentación, se determina que para obtener un compuesto de caucho con la mayor traslucidez, es necesario eliminar el uso del caucho natural en la formulación, obteniendo como formulación base un compuesto con 60 PHR de caucho sintético, 10 PHR de Estireno-Butadieno 1502 y 30 PHR de Estireno-Butadieno 1205.
- Con la adición de caucho sintético estireno-butadieno, el compuesto logra mayor elasticidad, esto evidenciado en que al momento del moldeo en las planchas de calentamiento resiste y no se quiebra.
- Las propiedades mecánicas del compuesto, en general cumplen con los estándares de calidad de la compañía, ya que la dureza SHORE A tiene un valor de 51,8, la resistencia a la abrasión de 82,41 mm³, la resistencia a la rasgadura de 15,86 N, la resistencia a la tensión de 14,33 N y la resistencia a la flexión con ruptura de 20 mm luego de 65.000 ciclos, siendo esta la propiedad más baja.
- Es posible lograr un compuesto de caucho traslúcido, empleando la formulación 26C con cantidad intermedia de cera polietilénica y sin relleno, es decir con 60 PHR de caucho sintético butadieno, 10 PHR de caucho sintético estireno-butadieno 1502, 30 PHR de caucho sintético estireno-butadieno 1205, 0,3 PHR del segundo antioxidante y 0,75 PHR de cera polietilénica.
- El costo del compuesto de caucho traslúcido por kilogramo es \$920 más elevado que el compuesto de caucho convencional, representando sólo un aumento de 9,39%, haciendo factible su implementación.

7. RECOMENDACIONES

- El compuesto que se tiene hasta el momento no tiene ningún tipo de relleno, por lo cual se debe buscar uno o algunos con el fin de bajar el costo del material sin perder las propiedades de translucidez y mecánicas obtenidas.
- Se puede seguir investigando sobre nuevos materiales que ayuden a mejorar la flexión del compuesto, ya que es la propiedad evaluada más débil.
- Se sugiere considerar la utilización de colorantes tipo neón que no eliminen la translucidez del compuesto, dando otro aspecto innovador en la suela para hacer más llamativo el calzado al consumidor.
- Este trabajo abre la posibilidad de implementar un procedimiento en el cual sea posible cuantificar la translucidez y tener un criterio de selección más objetivo y no depender únicamente de la caracterización cualitativa y comparativa de las mezclas realizadas.

BIBLIOGRAFÍA

ANÓNIMO. Propiedades mecánicas. Tecnología de los plásticos [en línea] 27 Junio 2011 [revisado el 23 junio 2017] Disponible en Internet <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.co/2011/06/propiedades-mecanicas.html>

ANÓNIMO. Vulcanización. Tecnología de los plásticos. [en línea], 9 enero 2012 [revisado el 22 junio 2017]. Disponible en Internet: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.co/2012/01/vulcanizacion.html>

BELICZKY, Louis D. y FAJEN, John. Capítulo 80 Industria del caucho. En: Enciclopedia de la OIT. Washington D. C.: D – INSHT, 2012. 22 p.

BILURBINA, Luis y LIESA, Francisco. Materiales no metálicos resistentes a la corrosión. Barcelona.: Marcombo, 1990. 151 p.

CIESIELSKI, Andrew y RAPRA. An Introduction to Rubber Technology. England: Technology Limited., 1999. 33 p.

DÍAZ LEAL, Alexandra y FRANCO FERNÁNDEZ, Santiago. Evaluación de la producción de caucho translucido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá: Fundación Universidad de América, Facultad de Ingeniería, 2016.

FERNÁNDEZ TORRES, Alberto. Vulcanización de elastómeros con peróxidos orgánicos. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense De Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, departamento de Química Física, 2009.

GÓMEZ, Diana. Evaluación De Factibilidad Para Vulcanización De Un Compuesto De Caucho Natural, Polibutadieno y Estireno Butadieno 1502 Con Di-t-Butil Peróxido y Peróxido De Dicumilo De Acuerdo a Los Parámetros Para Suela, Contemplados En La NTMD-0090-A4 Para Croydon Colombia S.A. Trabajo de grado Químico. Barranquilla: Universidad del Atlántico, facultad de Ciencias Básicas, 2015.

GONZÁLEZ, Concepción. Componentes involucrados en la formulación del caucho. Interempresasnet. [en línea], 15 septiembre 2003 [revisado el 22 junio 2017]. Disponible en Internet: <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>

HERRMANN, Konrad. Hardness Testing: Principles and Applications. Ohio: ASM International. 2011. 255 p.

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 de Ross. ICONTEC, (NTC 632) 2017

_____. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. ICONTEC (NTC 5613) 2008

_____ Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. ICONTEC (NTC 1486) 2008

_____ Caucho vulcanizado y elastómero termoplásticos. Determinación de las propiedades de tensión. ICONTEC, (NTC 444) 2006

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

_____ Propiedades del caucho. Determinación de dureza con durómetro. ICONTEC, (NTC 467) 2006

_____ Caucho vulcanizado. Determinación de densidad: ICONTEC, 2004 (NTC 456) 2004

_____ Caucho. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros: ICONTEC, (NTC 4811) 2000

MIRAVETE DE MARCO, Antonio. Los nuevos materiales en la construcción. Reverté, 1995, 394 p.

MODE, Elmer B. Elementos de probabilidad y estadística. 1 ed. Barcelona: Ed. Reverté. 2005. 371 p.

MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y análisis de experimentos. 2 ed. Balderas, México: Ed. Limusa Wiley, 2006. 686 p.

RETILOX QUÍMICA ESPECIAL. Peróxidos orgánicos. [en línea], [revisado el 22 junio 2017]. Disponible en Internet: http://www.retilox.com.br/espanol/peroxidos_organicos

RINCÓN INFANTE, Leidy Milena y RUIZ CRUZ, María del Pilar. Evaluación de las propiedades mecánicas en suelas a base de cauchos insaturados a partir de un sistema de vulcanización con peróxidos orgánicos en Croydon Colombia S.A. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá: Fundación Universidad de América, Facultad de Ingeniería, 2014.

ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del Caucho. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. 446 p.

SÁNCHEZ, Saul y RAMOS, Luis. Vulcanización Y Formulación De Hules. Venezuela.: Limusa Noriega, 1999. 23 p.

SMITH, William F y HASHEMI, Javad. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 4 ed. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana, 2006. 1060 p.

URIBE, Miguel y MEHRENBARGER, Pierre. Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2010. 298 p.

WHITE, J. R. y DE SADHAN, K. Rapra Rubber Technologist's Handbook. Shawbury, Shrewsbury, England: Technology Limited. 2001. 198 p.

ZAIMOVA, D., et al. Elastomeric matrix composites: effect of processing conditions on the physical, mechanical and viscoelastic properties. En: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. Febrero, 2012. Vol. 50, Issue 2. 11 p.

ANEXOS

ANEXO A

EQUIPOS

1. MOLINO



2. REÓMETRO



3. PRENSA DE CALENTAMIENTO



4. DURÓMETRO



5. BALANZA ANALÍTICA



6. ABRASÍMETRO



7. FLEXÓMETRO



8. DINAMÓMETRO

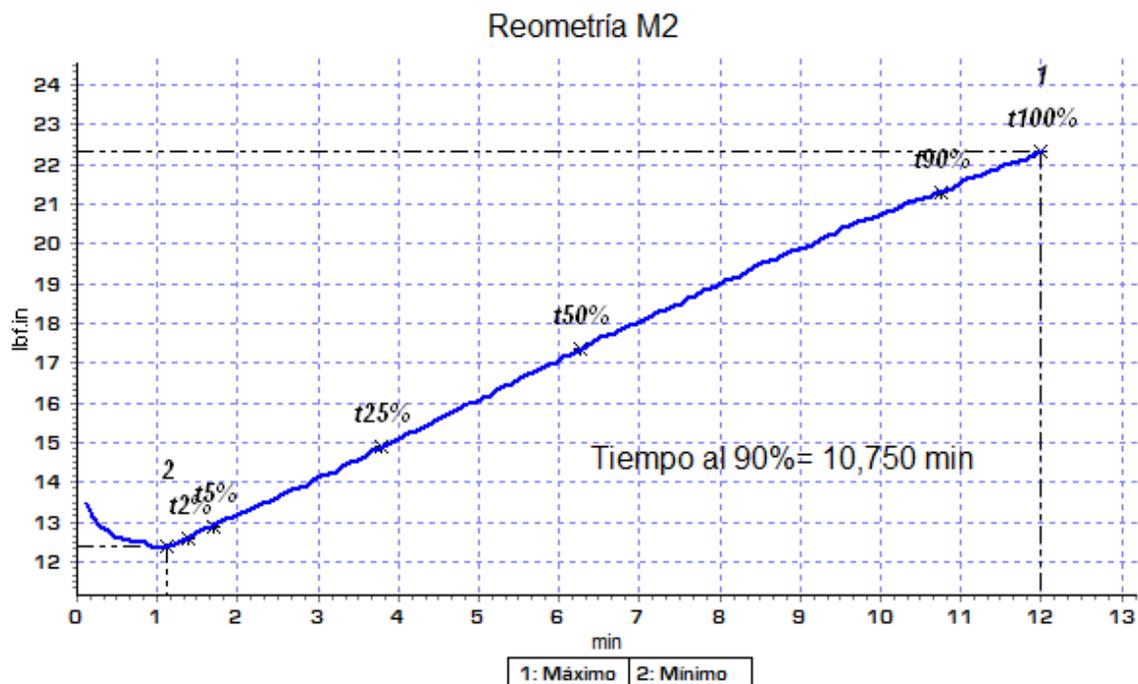


9. HORNO CON CIRCULACIÓN DE AIRE

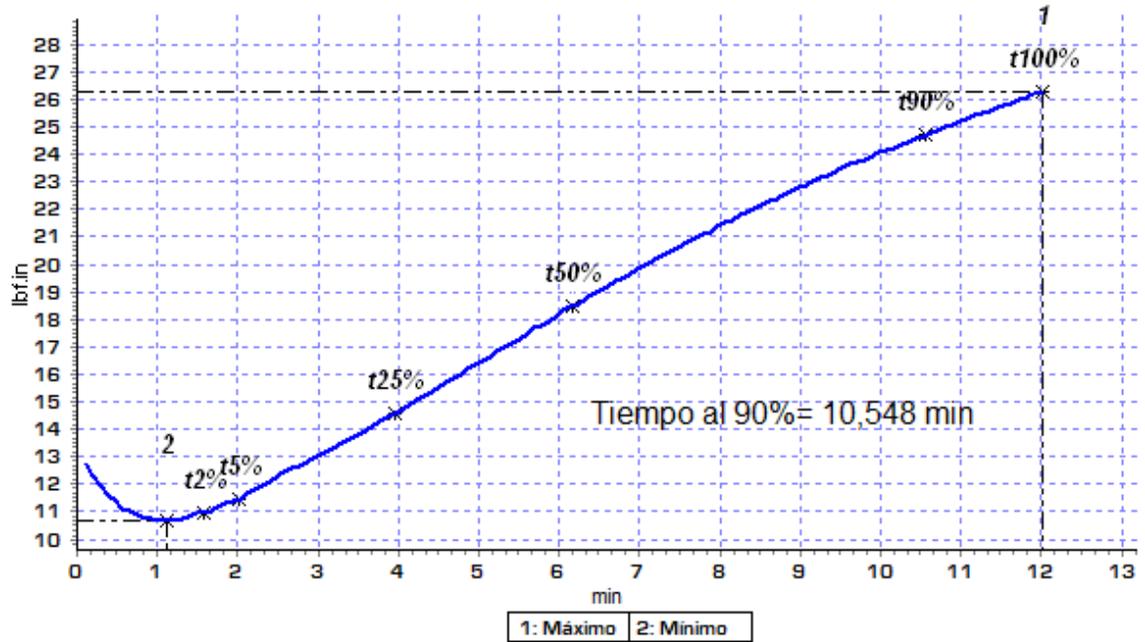


ANEXO B
REOMETRÍAS

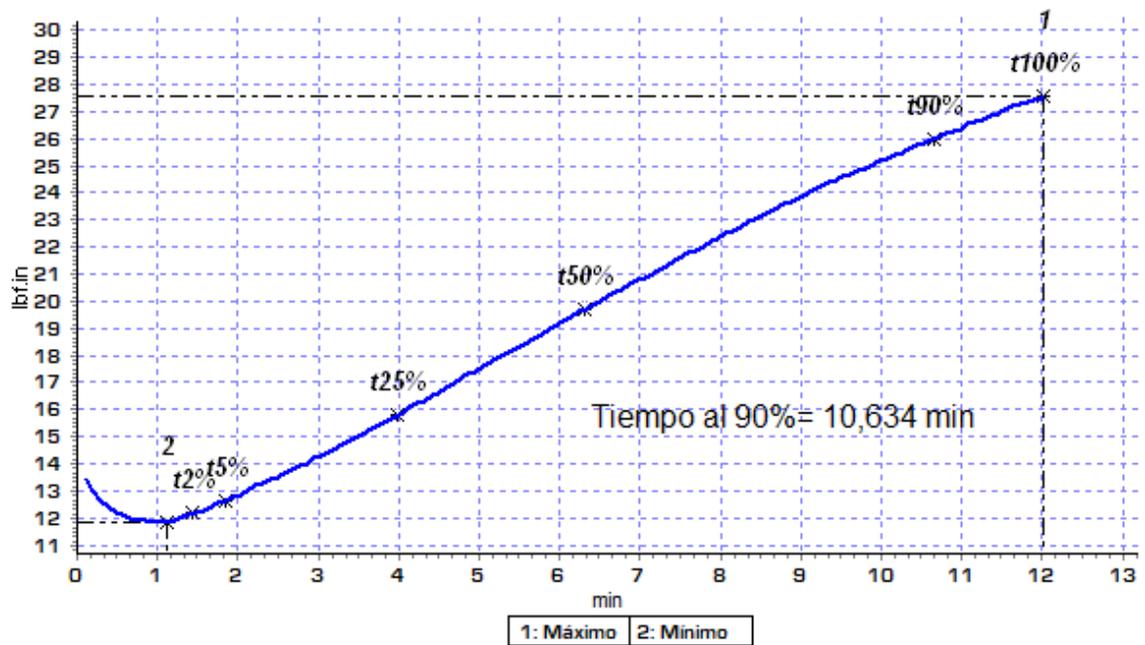
1. Compuesto con primer antioxidante



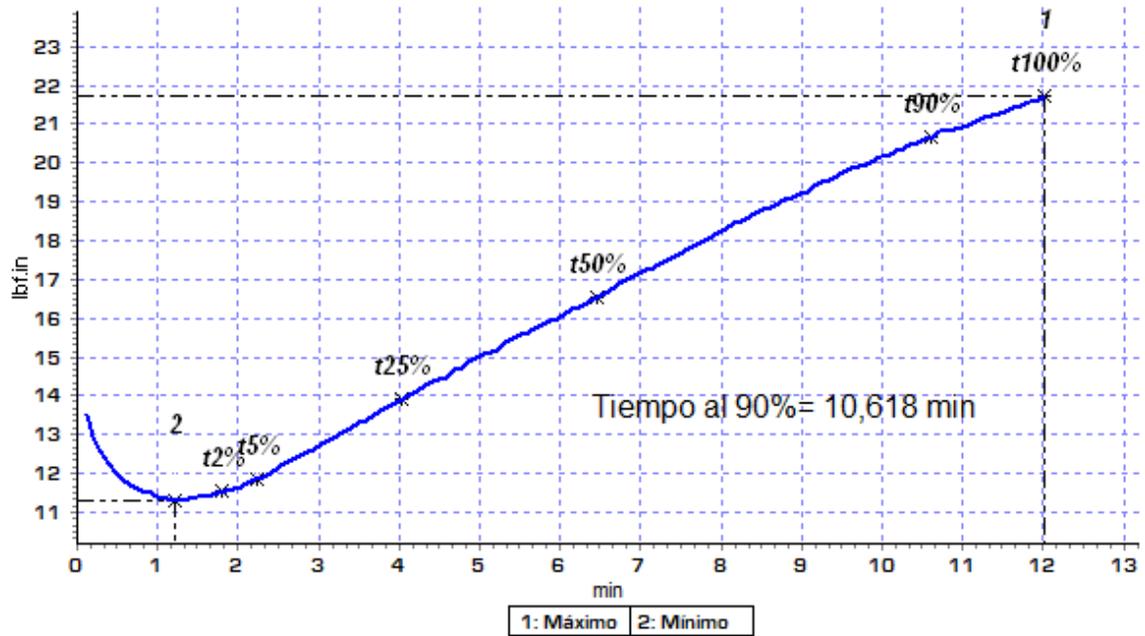
Reometría M10



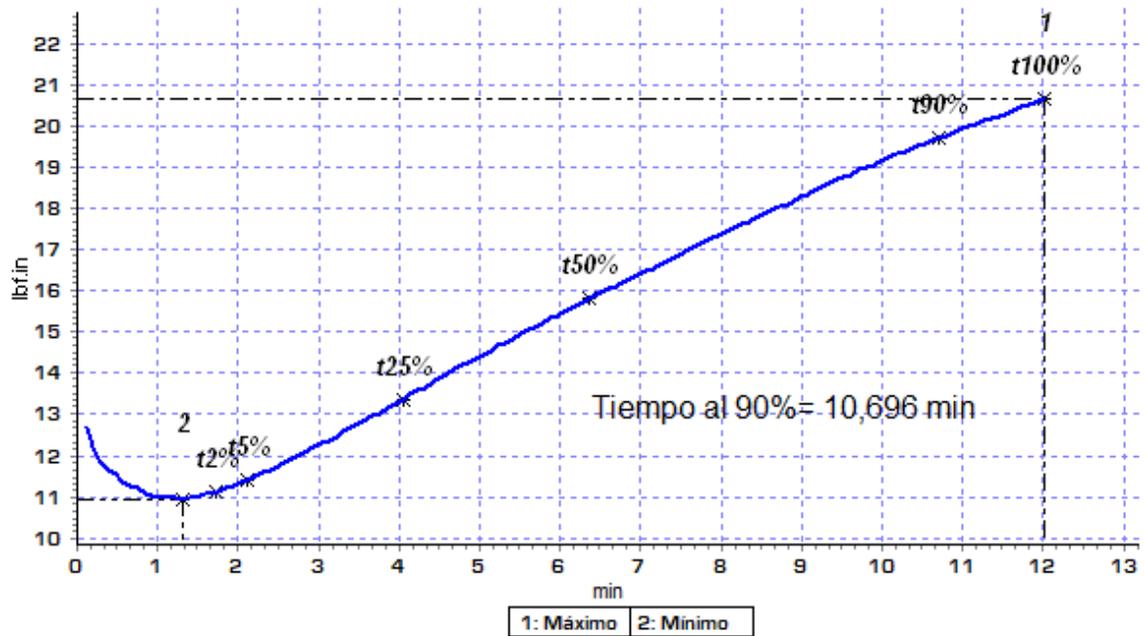
Reometría M12



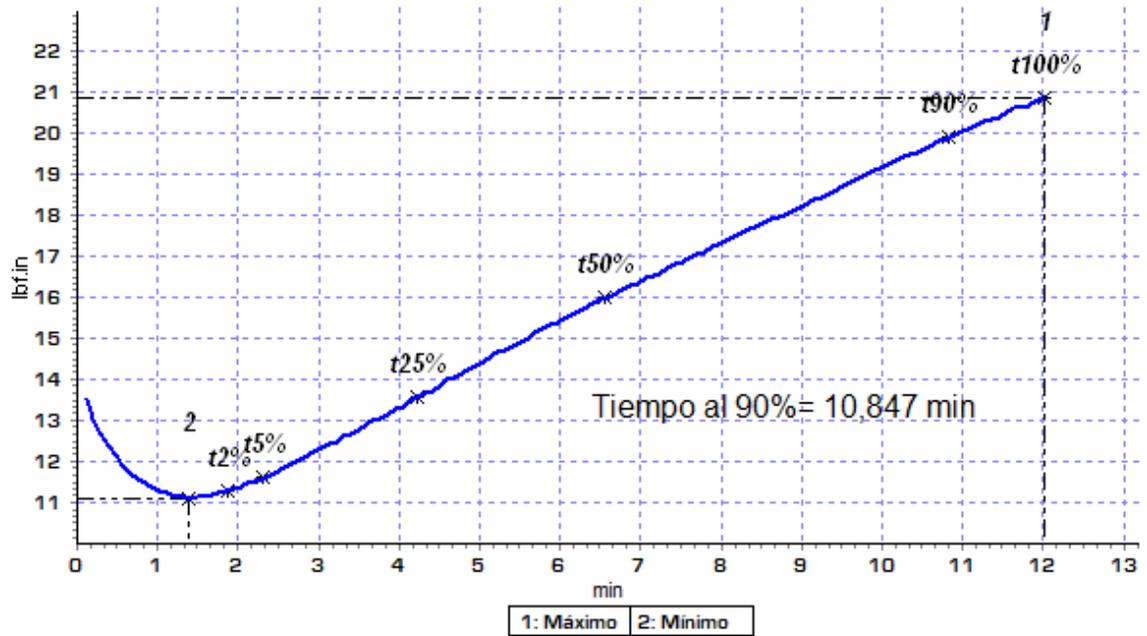
Reometría M13



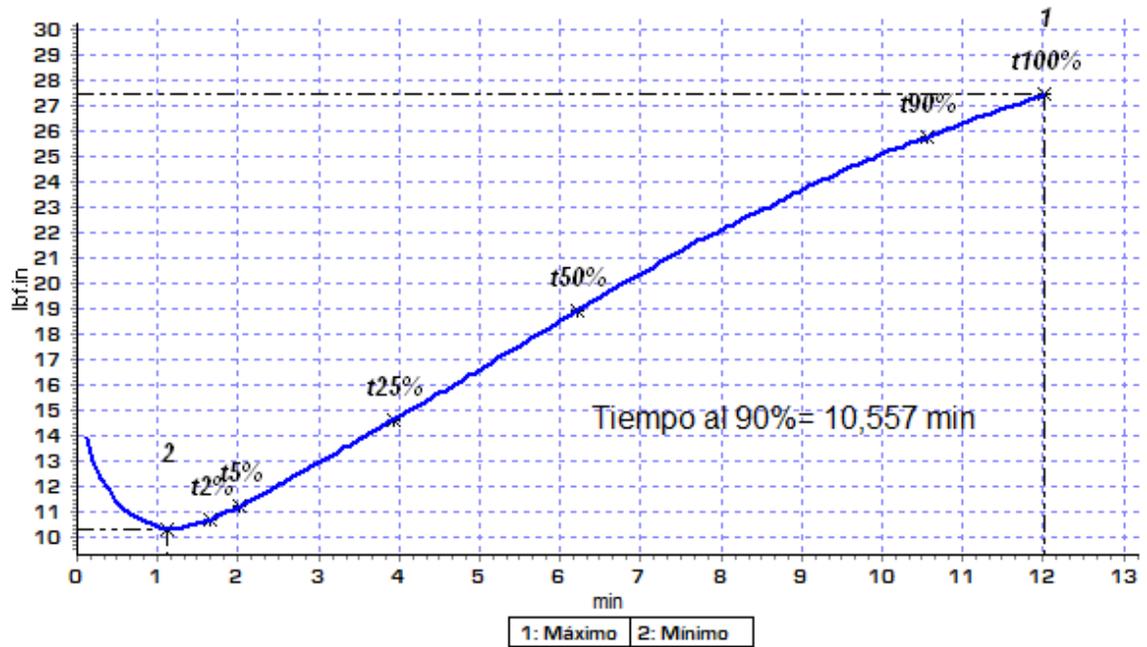
Reometría M15



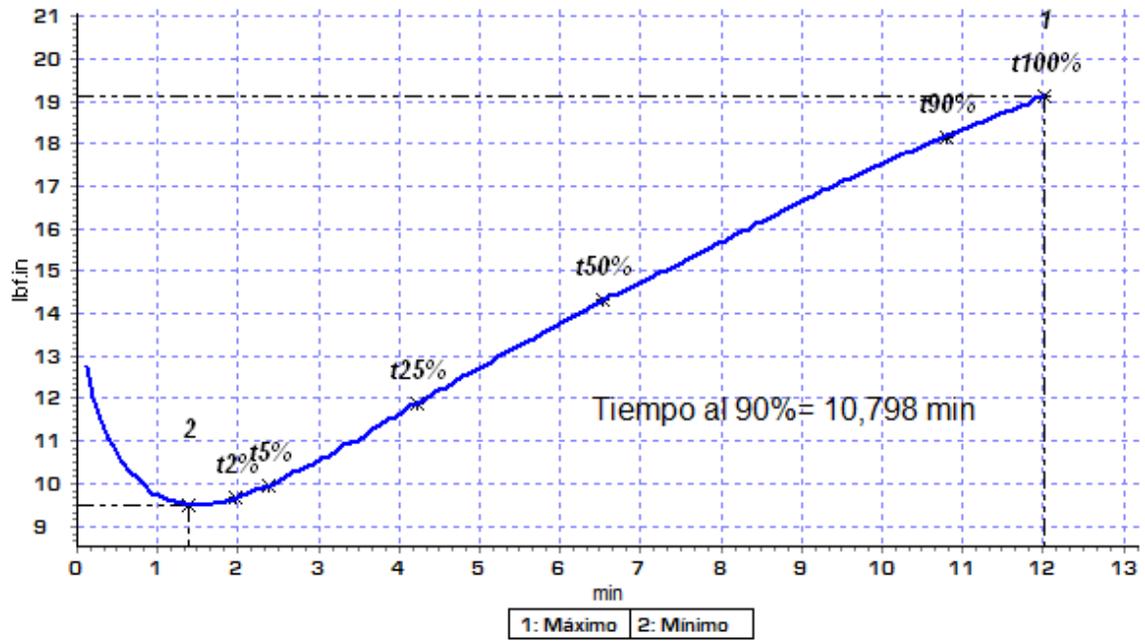
Reometría M17



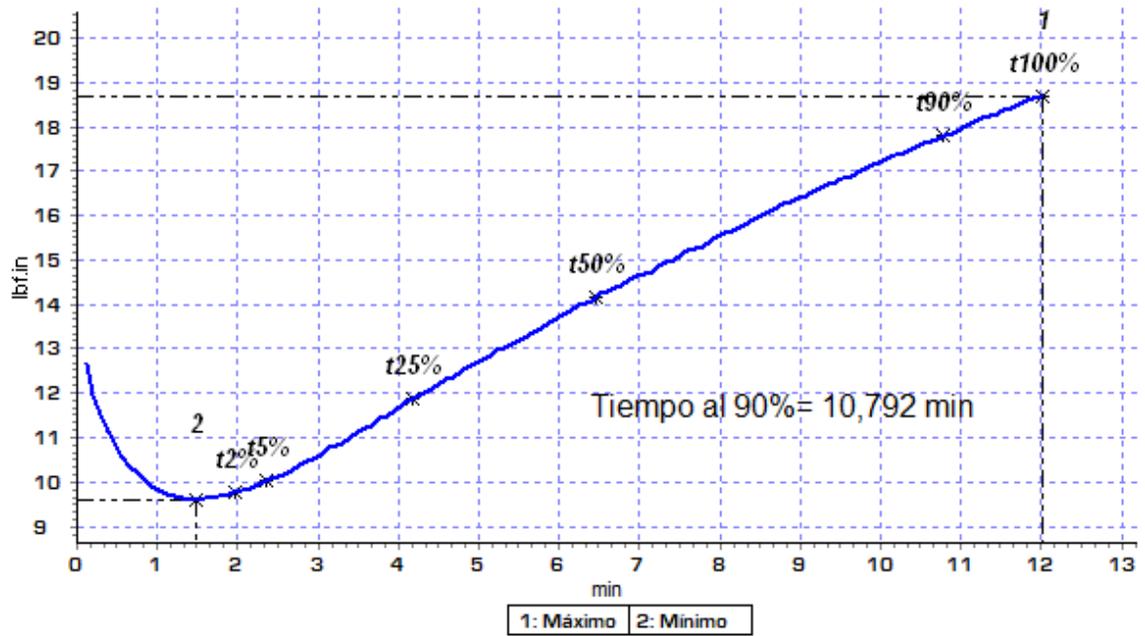
Reometría M20



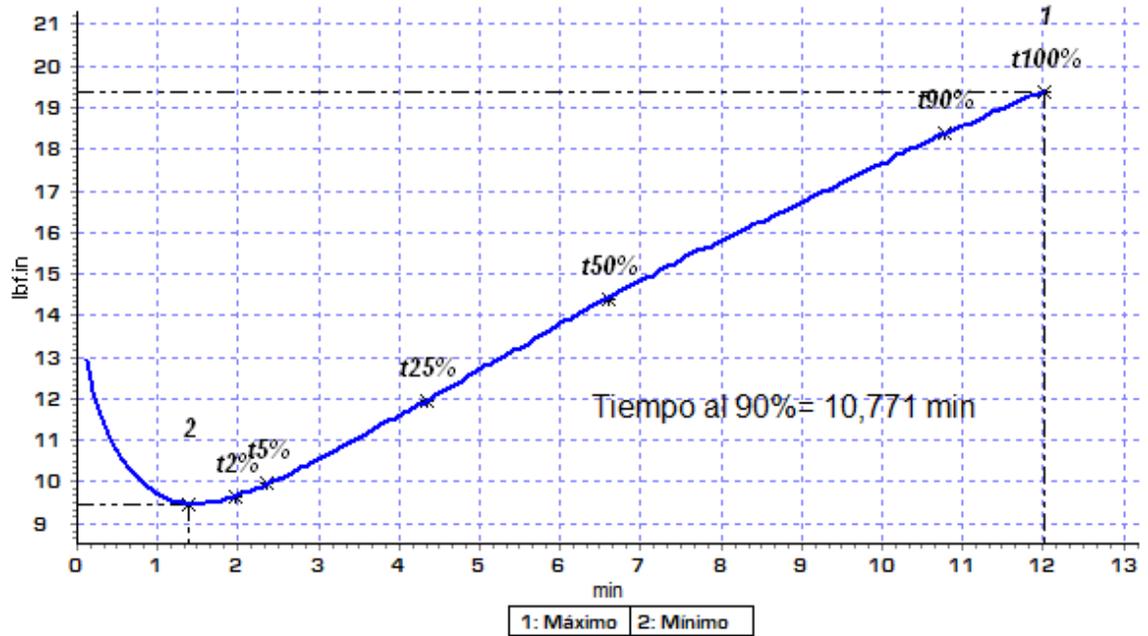
Reometría M26



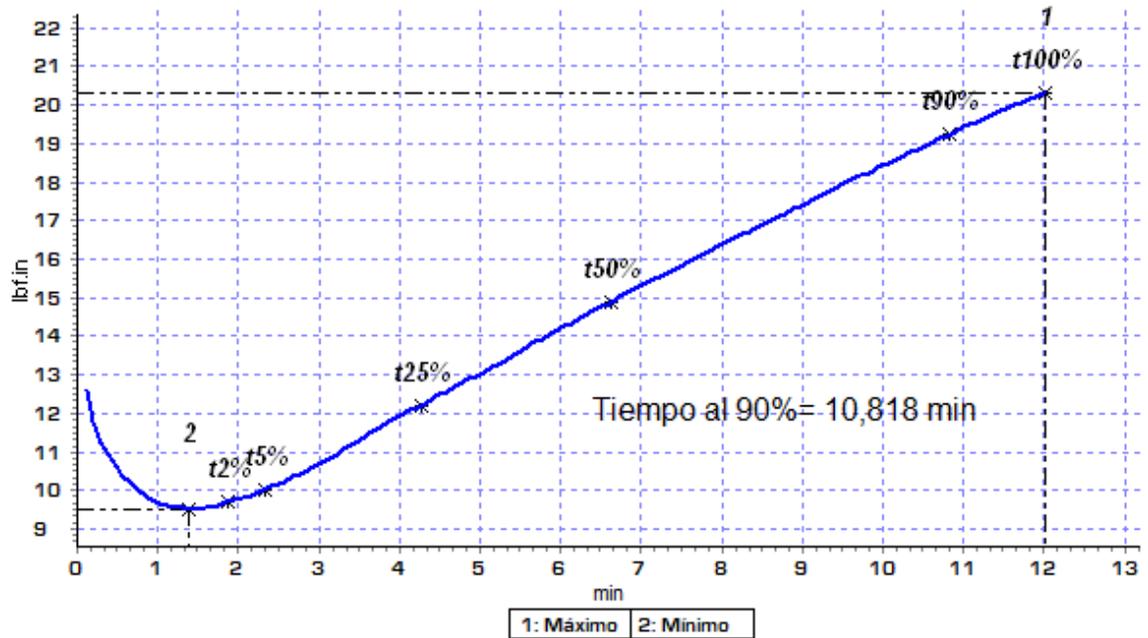
Reometría M29



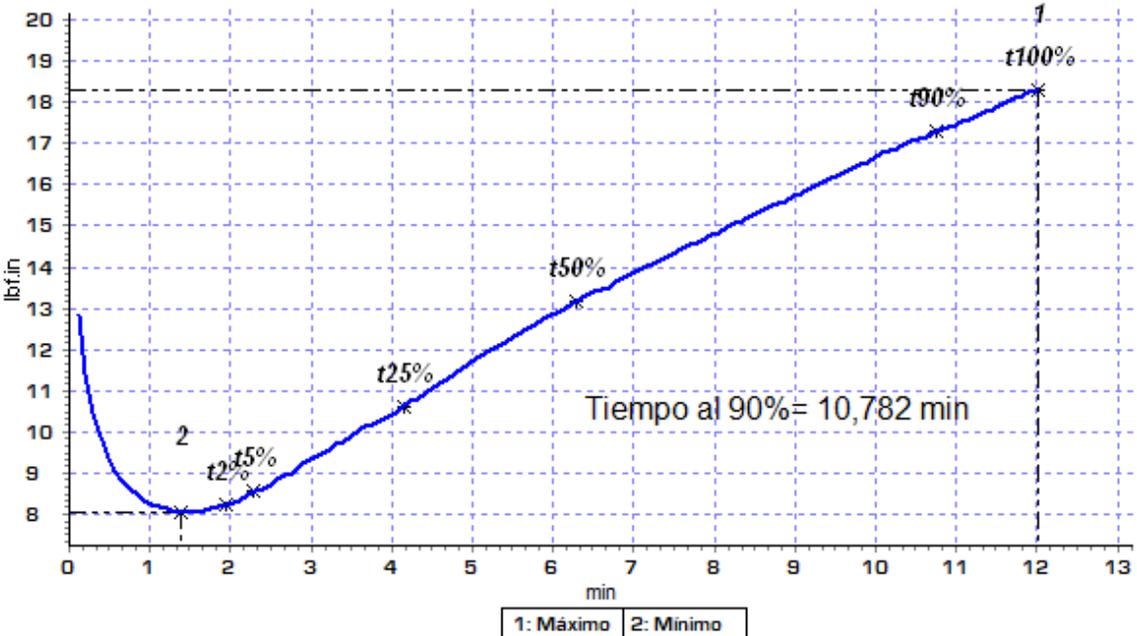
Reometría M30



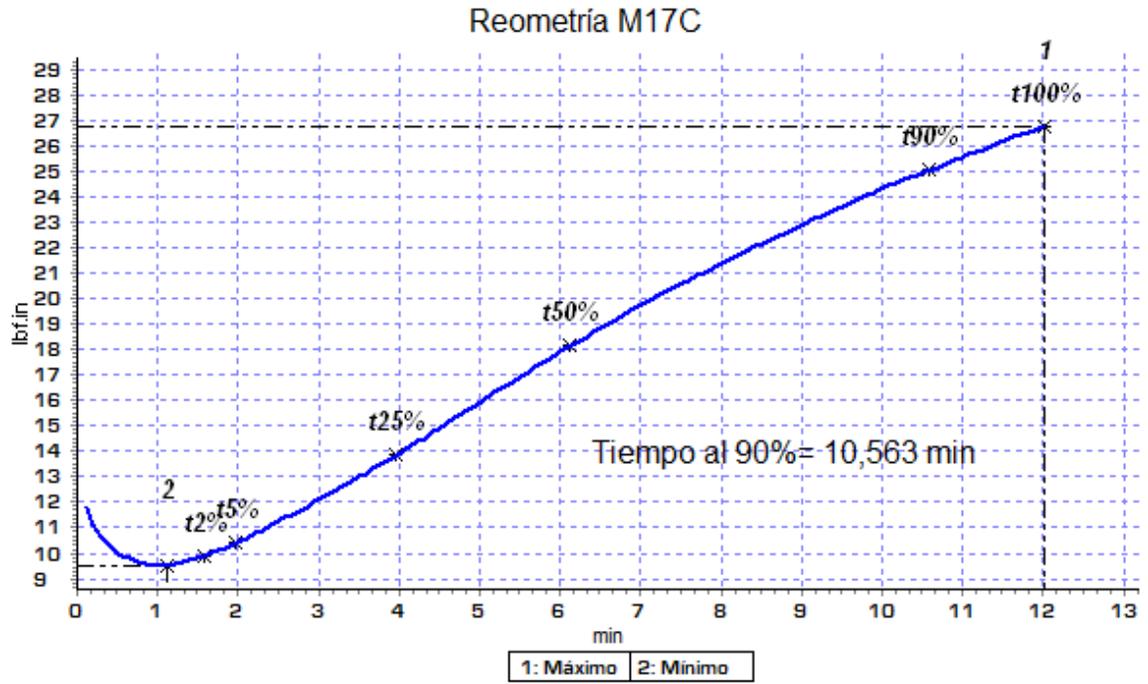
Reometría M31



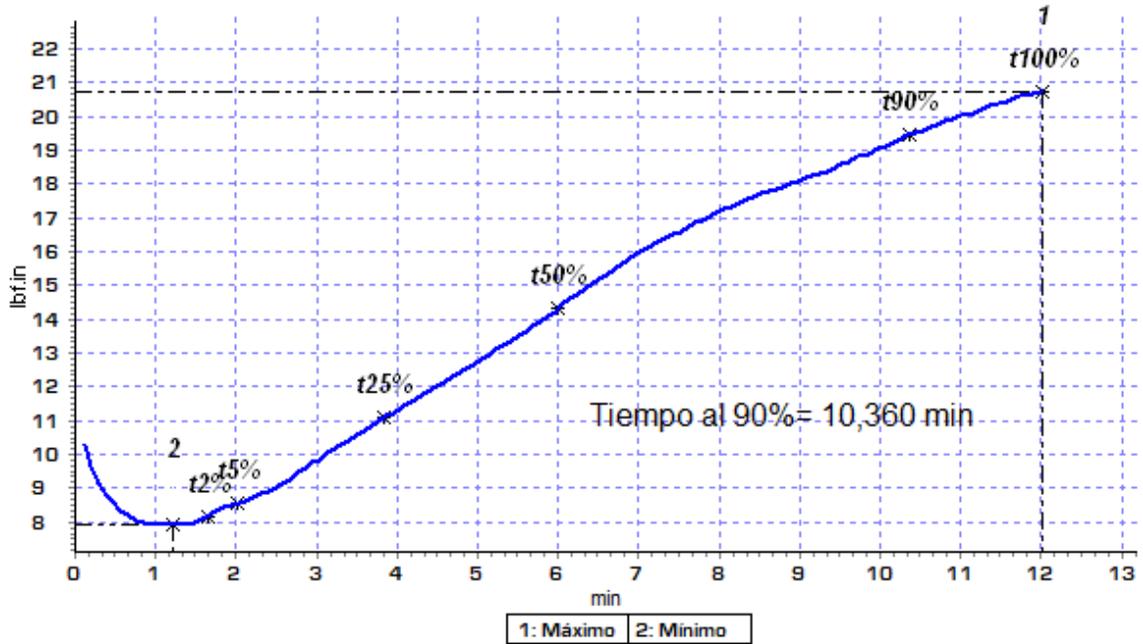
Reometría M33



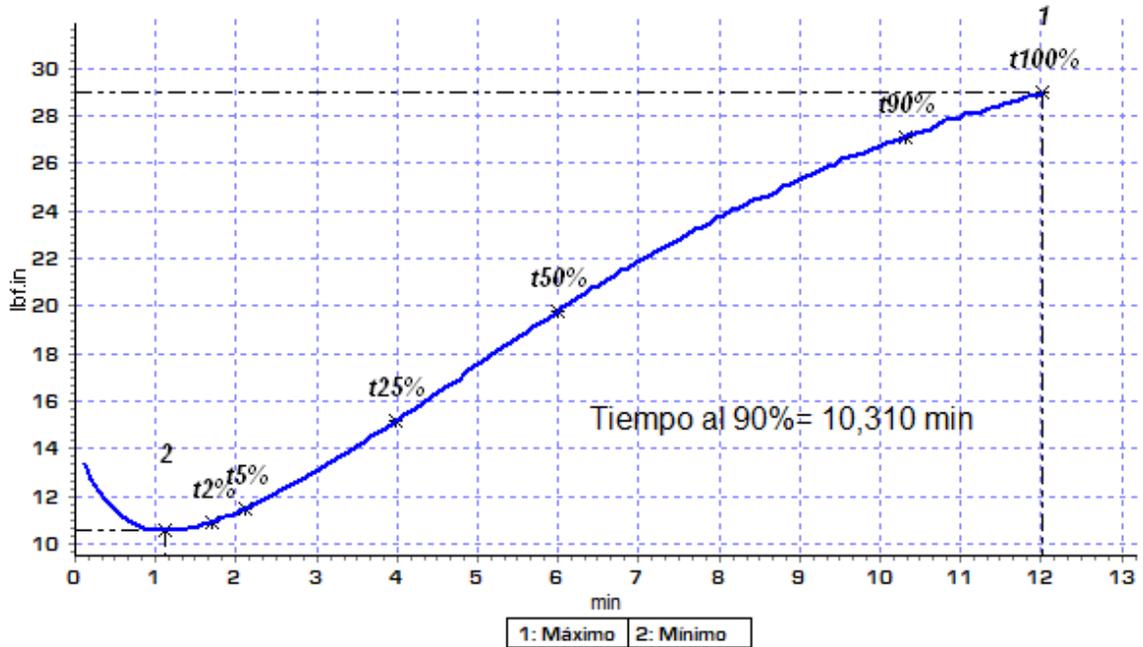
2. Compuestos con el segundo antioxidante



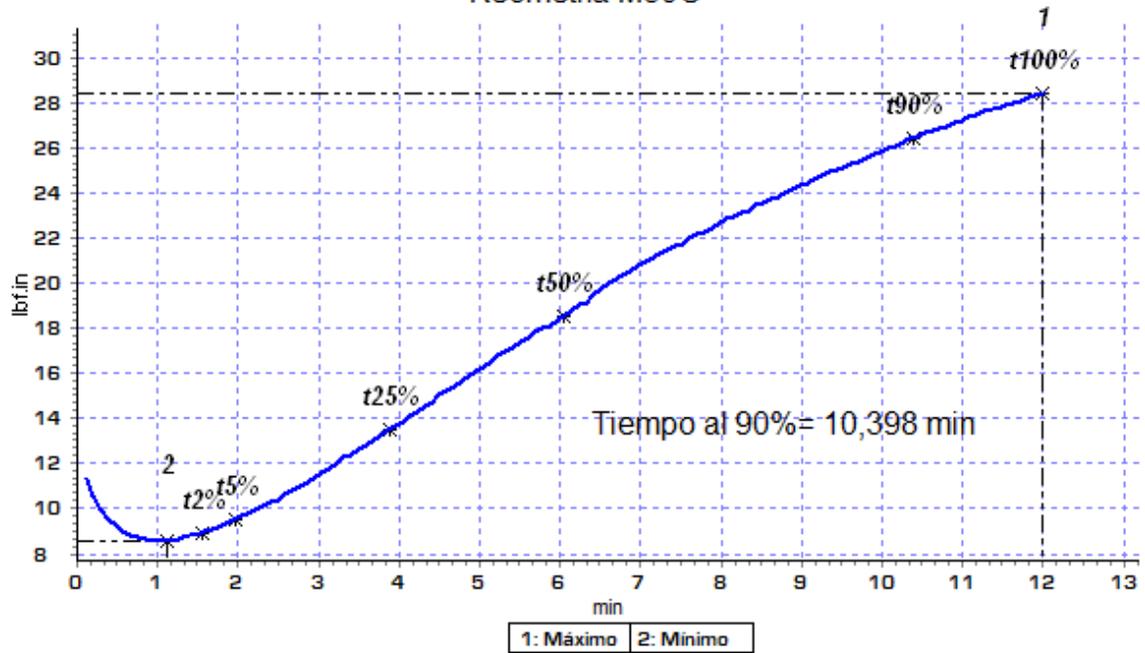
Reometría M26C



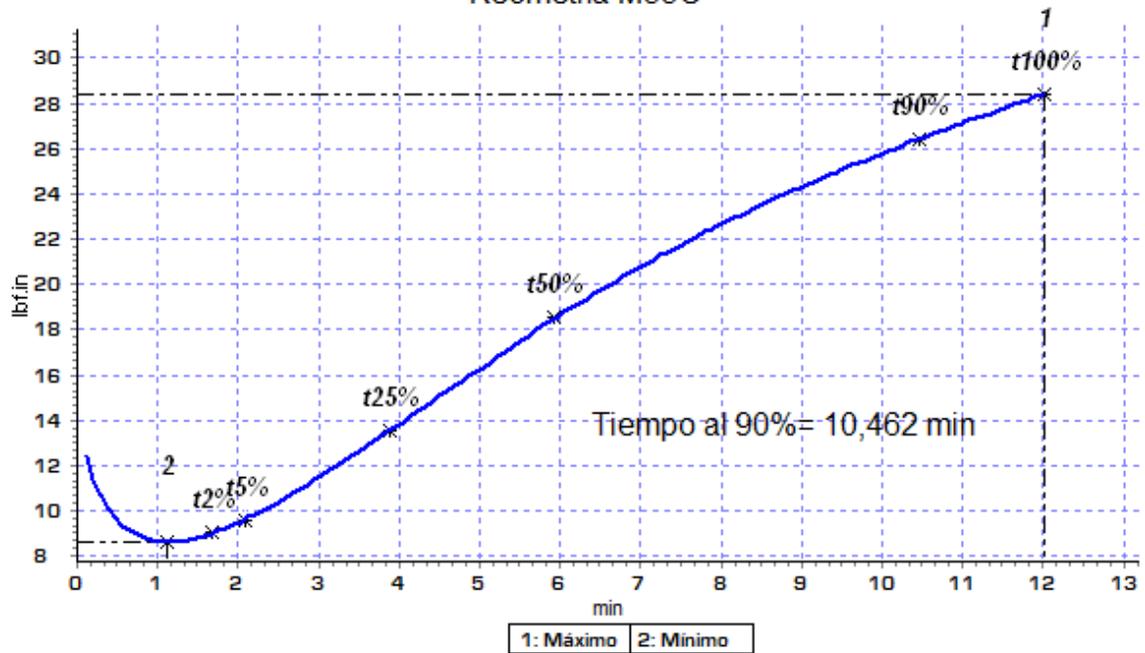
Reometría M29C



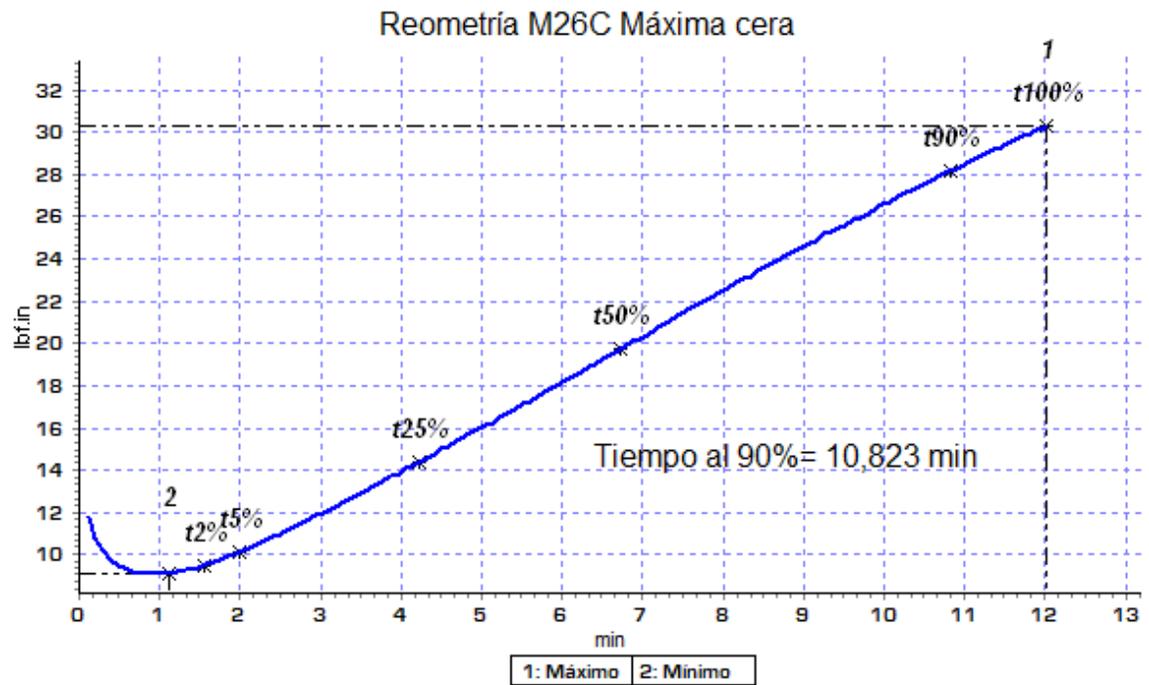
Reometría M30C



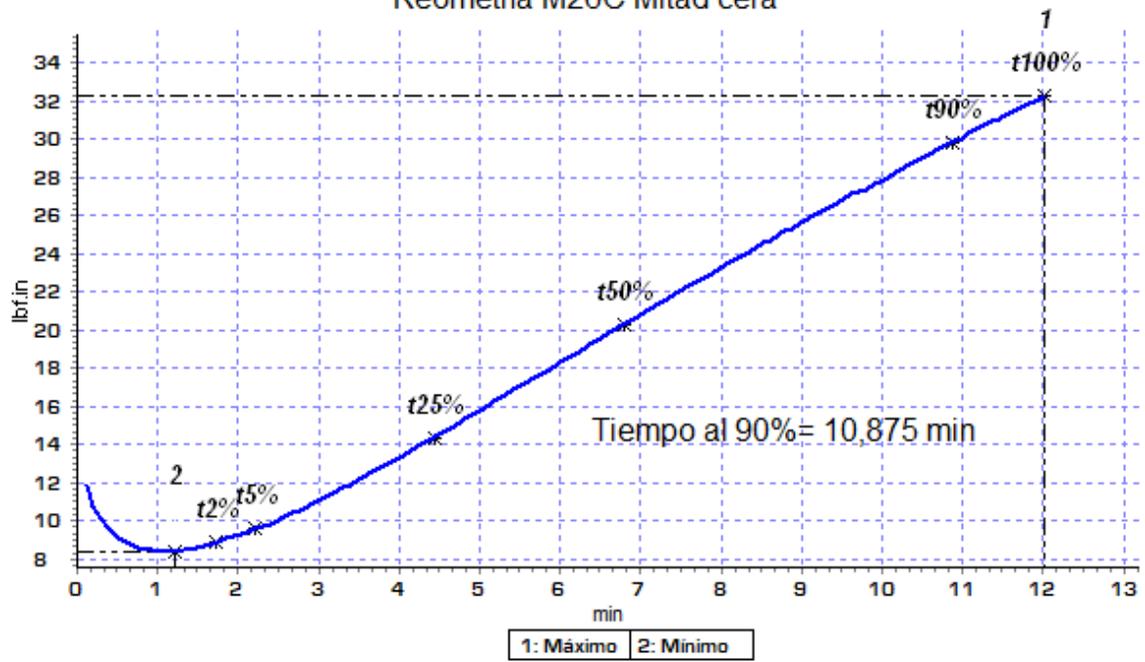
Reometría M33C



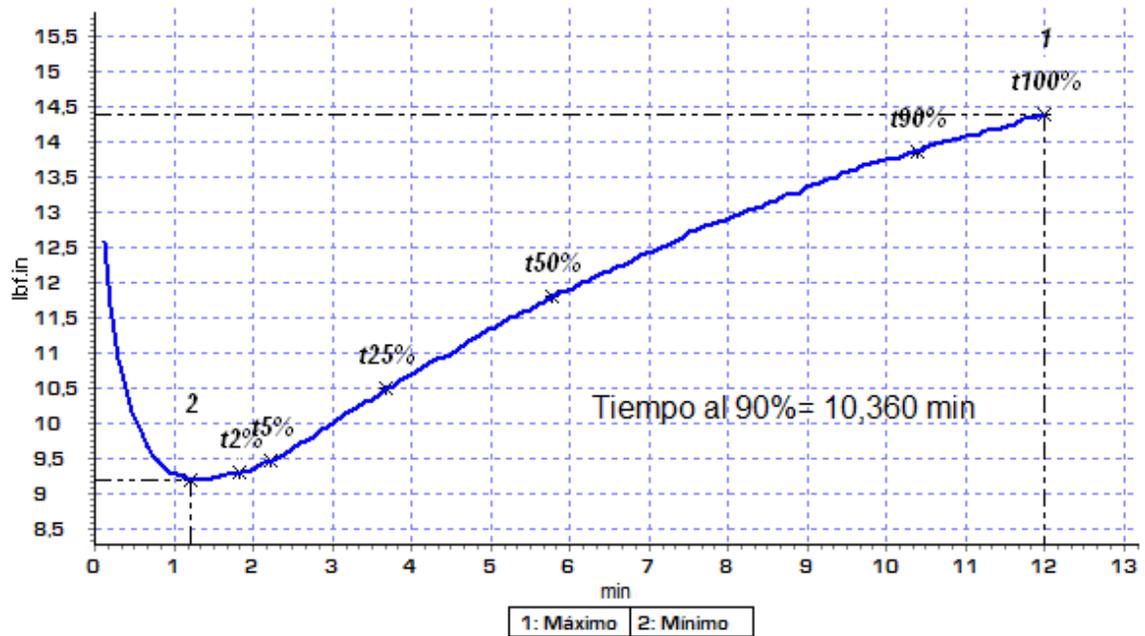
3. Compuesto 26C con variación de la cera polietilénica



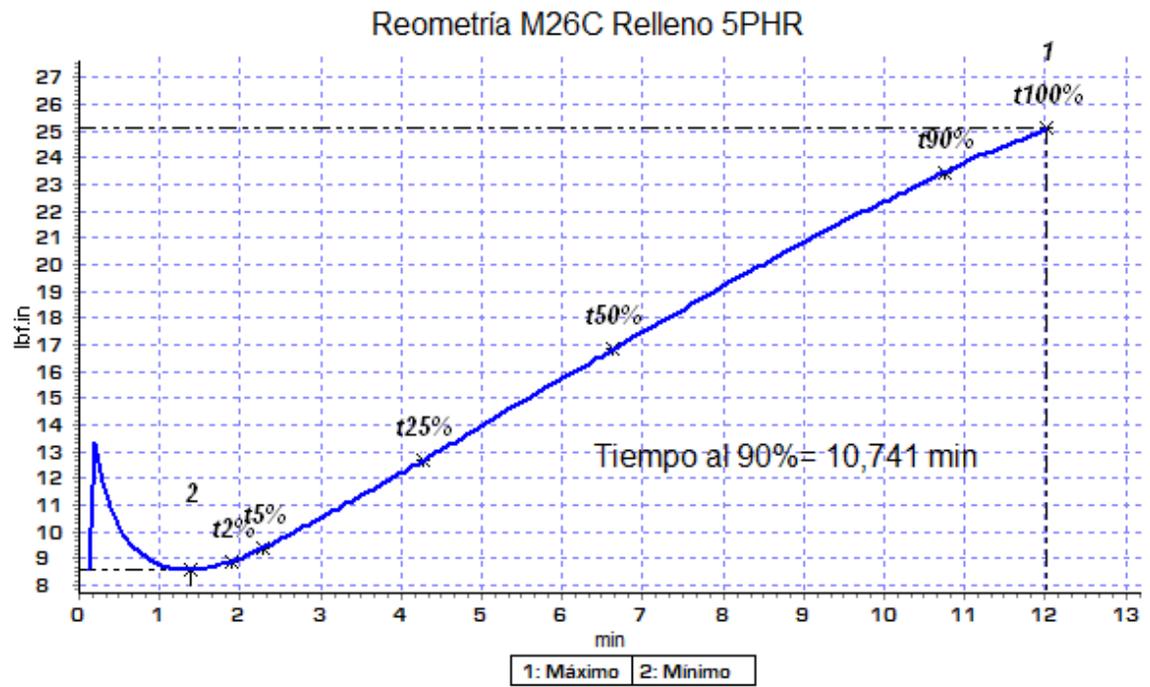
Reometría M26C Mitad cera



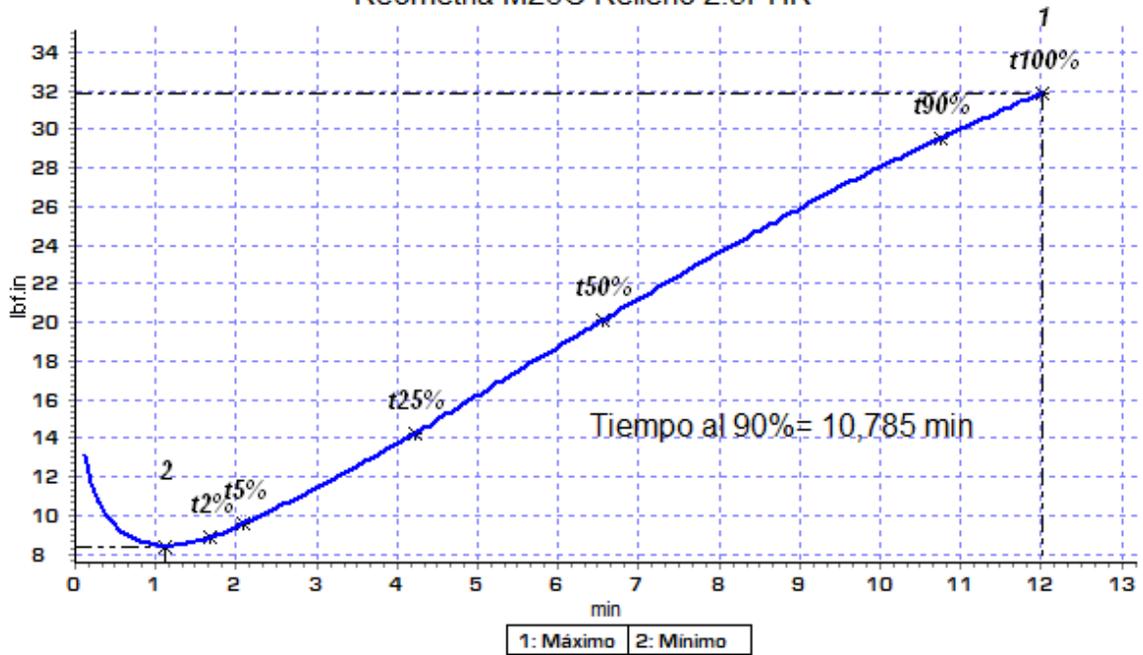
Reometría M26C Mínima cera



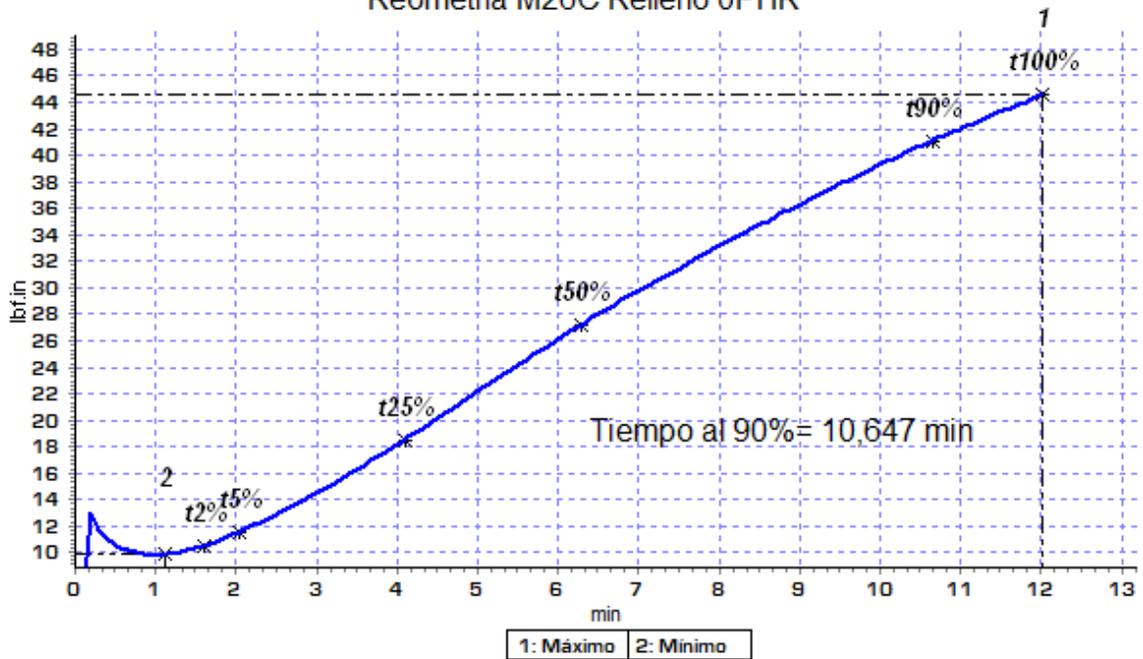
4. Compuesto 26C con variación en el relleno



Reometría M26C Relleno 2.5PHR



Reometría M26C Relleno 0PHR



ANEXO C

DISEÑO DE EXPERIMENTOS VARIACIÓN DE CERA POLIETILÉNICA

1. Contrastes ortogonales prueba de rasgadura

Para el diseño de experimentos de contrastes ortogonales, las hipótesis son llamadas Q, en las cuales se presume que los niveles son iguales entre sí, para ello el nivel 1 es la cantidad máxima de cera, el nivel 2, la cantidad media y el nivel 3 es la cantidad mínima de cera. Como se muestra a continuación:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_2$$

$$Q_2: \mu_1 = \mu_3$$

$$Q_3: \mu_2 = \mu_3$$

La hipótesis Q_1 afirma que para la prueba de rasgadura, la dosificación máxima de cera tiene los mismos resultados que la cantidad media de cera. La hipótesis Q_2 asevera que la dosificación máxima de cera tiene el mismo efecto en los resultados de rasgadura que la dosificación mínima. Finalmente, la hipótesis Q_3 indica que la cantidad media de cera, en términos de rasgadura, incide de igual manera que la cantidad mínima de cera.

Las hipótesis planteadas anteriormente se igualan cada una a 0 para así obtener los coeficientes para el diseño.

$$Q_1: \mu_1 - \mu_2 = 0$$

$$Q_2: \mu_1 - \mu_3 = 0$$

$$Q_3: \mu_2 - \mu_3 = 0$$

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}
Q_1	1	-1	0
Q_2	1	0	-1
Q_3	0	1	-1

Con los coeficientes del diseño, se procede a reordenar los datos de forma que los tratamientos se expresen en las columnas y las repeticiones en las filas. En la siguiente tabla se observan los datos.

Tabla. Datos de rasgadura diseño de experimentos variación de cera polietilénica

Repeticiones	Nivel 1 (máxima)	Nivel 2 (media)	Nivel 3 (mínima)
1	21,37	20,47	25,68
2	9,02	14,47	12,32
3	15,52	14,24	14,91
Total	45,91	49,18	52,92

$$\hat{Q}_1 = \sum C_j * y_j = (1 * 45,914) + (-1 * 49,1793) + (0 * 52,9158) = -3,2653$$

$$\hat{Q}_2 = \sum C_j * y_j = (1 * 45,914) + (0 * 49,1793) + (-1 * 52,9158) = -7,0018$$

$$\hat{Q}_3 = \sum C_j * y_j = (0 * 45,914) + (1 * 49,1793) + (-1 * 52,9158) = -3,7365$$

$$SC(\hat{Q}_1) = \frac{\hat{Q}_1^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-3,2653)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 1,7770$$

$$SC(\hat{Q}_2) = \frac{\hat{Q}_2^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-7,0018)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 8,1709$$

$$SC(\hat{Q}_3) = \frac{\hat{Q}_3^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-3,7365)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 2,3269$$

$$c = \frac{1}{n} \left(\sum_i \sum_j y_{ij} \right)^2 = \frac{1}{9} (148,0091)^2 = 2434,0771$$

$$SCA = \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 - c = \frac{1}{3} * (7326,7808) - 2434,0771 = 8,1832$$

$$SCT = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - c = 2643,9906 - 2434,0771 = 209,9135$$

$$SCE = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 = 2643,9906 - \frac{1}{3} * (7326,7808) = 201,7303$$

$$MCE = \frac{SCE}{n - k} = \frac{201,7303}{9 - 3} = 33,6217$$

$$F_1 = \frac{SC(\hat{Q}_1)}{MCE} = \frac{1,7770}{33,6217} = 0,0528$$

$$F_2 = \frac{SC(\hat{Q}_2)}{MCE} = \frac{8,1709}{33,6217} = 0,2430$$

$$F_3 = \frac{SC(\hat{Q}_3)}{MCE} = \frac{2,3269}{33,6217} = 0,0692$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,6} = 5,99$$

$$F_1 < F_{0.05,1,6} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_2$$

$$F_2 < F_{0.05,1,6} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_3$$

$$F_3 < F_{0.05,1,6} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_3$$

2. Contrastes ortogonales prueba de tensión

Para el diseño de experimentos de contrastes ortogonales, las hipótesis son llamadas Q, en las cuales se presume que los niveles son iguales entre sí, para ello el nivel 1 es la cantidad máxima de cera, el nivel 2, la cantidad media y el nivel 3 es la cantidad mínima de cera. Como se muestra a continuación:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_2$$

$$Q_2: \mu_1 = \mu_3$$

$$Q_3: \mu_2 = \mu_3$$

La hipótesis Q_1 afirma que para la prueba de tensión, la dosificación máxima de cera tiene los mismos resultados que la cantidad media de cera. La hipótesis Q_2 asevera que la dosificación máxima de cera tiene el mismo efecto en los resultados de tensión que la dosificación mínima. Finalmente, la hipótesis Q_3 indica que la cantidad media de cera, en términos de tensión, incide de igual manera que la cantidad mínima de cera.

Las hipótesis planteadas anteriormente se igualan cada una a 0 para así obtener los coeficientes para el diseño.

$$Q_1: \mu_1 - \mu_2 = 0$$

$$Q_2: \mu_1 - \mu_3 = 0$$

$$Q_3: \mu_2 - \mu_3 = 0$$

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}
Q_1	1	-1	0
Q_2	1	0	-1
Q_3	0	1	-1

Con los coeficientes del diseño, se procede a reordenar los datos de forma que los tratamientos se expresen en las columnas y las repeticiones en las filas. En la siguiente tabla se observan los datos.

Tabla. Datos de tensión diseño de experimentos variación de cera polietilénica

Repeticiones	Nivel 1 (máxima)	Nivel 2 (media)	Nivel 3 (mínima)
1	9	13	11
2	7	11	11
3	14	18	11
Total	30	42	33

$$\hat{Q}_1 = \sum C_j * y_j = (1 * 30) + (-1 * 42) + (0 * 33) = -12$$

$$\hat{Q}_2 = \sum C_j * y_j = (1 * 30) + (0 * 42) + (-1 * 33) = -3$$

$$\hat{Q}_3 = \sum C_j * y_j = (0 * 30) + (1 * 42) + (-1 * 33) = 9$$

$$SC(\hat{Q}_1) = \frac{\hat{Q}_1^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-12)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 24$$

$$SC(\hat{Q}_2) = \frac{\hat{Q}_2^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-3)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 1,5$$

$$SC(\hat{Q}_3) = \frac{\hat{Q}_3^2}{r \sum C_j^2} = \frac{9^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 13,5$$

$$c = \frac{1}{n} \left(\sum_i \sum_j y_{ij} \right)^2 = \frac{1}{9} (105)^2 = 1225$$

$$SCA = \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 - c = \frac{1}{3} * (3753) - 1225 = 26$$

$$SCT = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - c = 1303 - 1225 = 78$$

$$SCE = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 = 1303 - \frac{1}{3} * (3753) = 52$$

$$MCE = \frac{SCE}{n - k} = \frac{52}{9 - 3} = 8,6667$$

$$F_1 = \frac{SC(\hat{Q}_1)}{MCE} = \frac{24}{8,6667} = 2,7692$$

$$F_2 = \frac{SC(\hat{Q}_2)}{MCE} = \frac{1,5}{8,6667} = 0,1731$$

$$F_3 = \frac{SC(\hat{Q}_3)}{MCE} = \frac{13,5}{8,6667} = 1,5577$$

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

$$F_{\alpha, 1, n-k} = F_{0.05, 1, 6} = 5,99$$

$$F_1 < F_{0.05, 1, 6} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_2$$

$$F_2 < F_{0.05, 1, 6} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_3$$

$$F_3 < F_{0.05, 1, 6} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_3$$

3. Contrastes ortogonales prueba de dureza

Para el diseño de experimentos de contrastes ortogonales, las hipótesis son llamadas Q, en las cuales se presume que los niveles son iguales entre sí, para ello el nivel 1 es la cantidad máxima de cera, el nivel 2, la cantidad media y el nivel 3 es la cantidad mínima de cera. Como se muestra a continuación:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_2$$

$$Q_2: \mu_1 = \mu_3$$

$$Q_3: \mu_2 = \mu_3$$

La hipótesis Q_1 afirma que para la prueba de dureza, la dosificación máxima de cera tiene los mismos resultados que la cantidad media de cera. La hipótesis Q_2 asevera que la dosificación máxima de cera tiene el mismo efecto en los resultados de dureza que la dosificación mínima. Finalmente, la hipótesis Q_3 indica que la cantidad media de cera, en términos de dureza, incide de igual manera que la cantidad mínima de cera.

Las hipótesis planteadas anteriormente se igualan cada una a 0 para así obtener los coeficientes para el diseño.

$$Q_1: \mu_1 - \mu_2 = 0$$

$$Q_2: \mu_1 - \mu_3 = 0$$

$$Q_3: \mu_2 - \mu_3 = 0$$

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}
Q_1	1	-1	0
Q_2	1	0	-1
Q_3	0	1	-1

Con los coeficientes del diseño, se procede a reordenar los datos de forma que los tratamientos se expresen en las columnas y las repeticiones en las filas. En la siguiente tabla se observan los datos.

Tabla. Datos de tensión diseño de experimentos variación de cera polietilénica

Repeticiones	Nivel 1 (máxima)	Nivel 2 (media)	Nivel 3 (mínima)
1	50,4	53,5	50,6
2	48,5	54,1	49,5
3	47,9	52,0	49,7
Total	146,8	159,6	149,8

$$\hat{Q}_1 = \sum C_j * y_j = (1 * 146,8) + (-1 * 159,6) + (0 * 149,8) = -12,8$$

$$\hat{Q}_2 = \sum C_j * y_j = (1 * 146,8) + (0 * 159,6) + (-1 * 149,8) = -3$$

$$\hat{Q}_3 = \sum C_j * y_j = (0 * 146,8) + (1 * 159,6) + (-1 * 149,8) = 9,8$$

$$SC(\hat{Q}_1) = \frac{\hat{Q}_1^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-12,8)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 27,3067$$

$$SC(\hat{Q}_2) = \frac{\hat{Q}_2^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-3)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 1,5$$

$$SC(\hat{Q}_3) = \frac{\hat{Q}_3^2}{r \sum C_j^2} = \frac{9,8^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2)} = 16,0067$$

$$c = \frac{1}{n} \left(\sum_i \sum_j y_{ij} \right)^2 = \frac{1}{9} (456,2)^2 = 23124,2711$$

$$SCA = \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 - c = \frac{1}{3} * (69462,44) - 23124,2711 = 29,8756$$

$$SCT = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - c = 23160,58 - 23124,2711 = 36,3089$$

$$SCE = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 = 23160,58 - \frac{1}{3} * (69462,44) = 6,4333$$

$$MCE = \frac{SCE}{n - k} = \frac{6,4333}{9 - 3} = 1,0722$$

$$F_1 = \frac{SC(\hat{Q}_1)}{MCE} = \frac{27,3067}{1,0722} = 25,4679$$

$$F_2 = \frac{SC(\hat{Q}_2)}{MCE} = \frac{1,5}{1,0722} = 1,3989$$

$$F_3 = \frac{SC(\hat{Q}_3)}{MCE} = \frac{16,0067}{1,0722} = 14,9288$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,6} = 5,99$$

$F_1 > F_{0.05,1,6}$ Q_1 se rechaza, por lo que $\mu_1 \neq \mu_2$

$F_2 < F_{0.05,1,6}$ Q_2 se acepta, por lo que $\mu_1 = \mu_3$

$F_3 > F_{0.05,1,6}$ Q_3 se rechaza, por lo que $\mu_2 \neq \mu_3$

ANEXO D

DISEÑO DE EXPERIMENTOS VARIACIÓN DE RELLENO

1. Contrastes ortogonales prueba de rasgadura

Para el diseño de experimentos de contrastes ortogonales, las hipótesis son llamadas Q, en las cuales se presume que los niveles son iguales entre sí, para ello el nivel 1 es 0 PHR de relleno en la formulación, el nivel 2 es 2,5 PHR, el nivel 3 es 5 PHR y el nivel 4 corresponde a la adición de 10 PHR de relleno. Aunque con 4 niveles se podrían plantear 6 hipótesis, se plantean sólo 3 debido a que lo que se busca con este diseño de experimentos es verificar si la variación de la cantidad de relleno (niveles 1, 2 y 3) tiene incidencia sobre los resultados originales de la formulación escogida anteriormente (nivel 4) Como se muestra a continuación:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_4$$

$$Q_2: \mu_2 = \mu_4$$

$$Q_3: \mu_3 = \mu_4$$

La hipótesis Q_1 afirma que para la prueba de rasgadura, la dosificación de 0 PHR de relleno tiene los mismos resultados que añadir 10 PHR. La hipótesis Q_2 asevera que la dosificación de 2,5 PHR tiene el mismo efecto en los resultados de rasgadura que la dosificación de 10 PHR. Finalmente, la hipótesis Q_3 indica que 5 PHR, en términos de rasgadura, incide de igual manera que 10 PHR.

Las hipótesis planteadas anteriormente se igualan cada una a 0 para así obtener los coeficientes para el diseño.

$$Q_1: \mu_1 - \mu_4 = 0$$

$$Q_2: \mu_2 - \mu_4 = 0$$

$$Q_3: \mu_3 - \mu_4 = 0$$

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}	C_{4j}
Q_1	1	0	0	-1
Q_2	0	1	0	-1
Q_3	0	0	1	-1

Con los coeficientes del diseño, se procede a reordenar los datos de forma que los tratamientos se expresen en las columnas y las repeticiones en las filas. En la siguiente tabla se observan los datos.

Tabla. Datos de rasgadura diseño de experimentos para relleno

Repeticiones	Nivel 1 (0 PHR)	Nivel 2 (2,5 PHR)	Nivel 3 (5 PHR)	Nivel 4 (10 PHR)
1	17,22	14,02	16,02	20,47
2	15,35	20,36	18,35	14,48
3	15,02	7,68	14,35	14,24
Total	47,59	42,05	48,73	49,18

$$\hat{Q}_1 = \sum C_j * y_j = (1 * 47,5929) + (0 * 42,0508) + (0 * 48,7256) + (-1 * 49,1826) = -1,5997$$

$$\hat{Q}_2 = \sum C_j * y_j = (0 * 47,5929) + (1 * 42,0508) + (0 * 48,7256) + (-1 * 49,1826) = -7,1318$$

$$\hat{Q}_3 = \sum C_j * y_j = (0 * 47,5929) + (0 * 42,0508) + (1 * 48,7256) + (-1 * 49,1826) = -0,457$$

$$SC(\hat{Q}_1) = \frac{\hat{Q}_1^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-1,5897)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 0,4212$$

$$SC(\hat{Q}_2) = \frac{\hat{Q}_2^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-7,1318)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 8,4771$$

$$SC(\hat{Q}_3) = \frac{\hat{Q}_3^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-0457)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 0,0348$$

$$c = \frac{1}{n} \left(\sum_i \sum_j y_{ij} \right)^2 = \frac{1}{12} (187,552)^2 = 2931,3096$$

$$SCA = \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 - c = \frac{1}{3} * (8826,47) - 2931,3096 = 110,8458$$

$$SCT = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - c = 3058,37 - 2931,3096 = 127,0574$$

$$SCE = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 = 3058,37 - \frac{1}{3} * (8826,47) = 116,2116$$

$$MCE = \frac{SCE}{n - k} = \frac{116,2116}{12 - 4} = 12,9124$$

$$F_1 = \frac{SC(\hat{Q}_1)}{MCE} = \frac{0,4212}{12,9124} = 0,0326$$

$$F_2 = \frac{SC(\hat{Q}_2)}{MCE} = \frac{8,4771}{12,9124} = 0,6565$$

$$F_3 = \frac{SC(\hat{Q}_3)}{MCE} = \frac{0,0348}{12,9124} = 0,0027$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,8} = 5,32$$

$$F_1 < F_{0.05,1,8} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_4$$

$$F_2 < F_{0.05,1,8} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_4$$

$$F_3 < F_{0.05,1,8} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_3 = \mu_4$$

2. Contrastes ortogonales prueba de tensión

Para el diseño de experimentos de contrastes ortogonales, las hipótesis son llamadas Q, en las cuales se presume que los niveles son iguales entre sí, para ello el nivel 1 es 0 PHR de relleno en la formulación, el nivel 2 es 2,5 PHR, el nivel 3 es 5 PHR y el nivel 4 corresponde a la adición de 10 PHR de relleno. Aunque con 4 niveles se podrían plantear 6 hipótesis, se plantean sólo 3 debido a que lo que se busca con este diseño de experimentos es verificar si la variación de la cantidad de relleno (niveles 1, 2 y 3) tiene incidencia sobre los resultados originales de la formulación escogida anteriormente (nivel 4) Como se muestra a continuación:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_4$$

$$Q_2: \mu_2 = \mu_4$$

$$Q_3: \mu_3 = \mu_4$$

La hipótesis Q_1 afirma que para la prueba de tensión, la dosificación de 0 PHR de relleno tiene los mismos resultados que añadir 10 PHR. La hipótesis Q_2 asevera que la dosificación de 2,5 PHR tiene el mismo efecto en los resultados de tensión que la dosificación de 10 PHR. Finalmente, la hipótesis Q_3 indica que 5 PHR, en términos de tensión, incide de igual manera que 10 PHR.

Las hipótesis planteadas anteriormente se igualan cada una a 0 para así obtener los coeficientes para el diseño.

$$Q_1: \mu_1 - \mu_4 = 0$$

$$Q_2: \mu_2 - \mu_4 = 0$$

$$Q_3: \mu_3 - \mu_4 = 0$$

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}	C_{4j}
Q_1	1	0	0	-1
Q_2	0	1	0	-1
Q_3	0	0	1	-1

Con los coeficientes del diseño, se procede a reordenar los datos de forma que los tratamientos se expresen en las columnas y las repeticiones en las filas. En la siguiente tabla se observan los datos.

Tabla. Datos de tensión diseño de experimentos para relleno

Repeticiones	Nivel 1 (0 PHR)	Nivel 2 (2,5 PHR)	Nivel 3 (5 PHR)	Nivel 4 (10 PHR)
1	12	10	13	13
2	14	15	8	11
3	17	12	10	18
Total	43	37	31	42

$$\hat{Q}_1 = \sum C_j * y_j = (1 * 43) + (0 * 37) + (0 * 31) + (-1 * 42) = 1$$

$$\hat{Q}_2 = \sum C_j * y_j = (0 * 43) + (1 * 37) + (0 * 31) + (-1 * 42) = -5$$

$$\hat{Q}_3 = \sum C_j * y_j = (0 * 43) + (0 * 37) + (1 * 31) + (-1 * 42) = -11$$

$$SC(\hat{Q}_1) = \frac{\hat{Q}_1^2}{r \sum C_j^2} = \frac{1^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 0,1667$$

$$SC(\hat{Q}_2) = \frac{\hat{Q}_2^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-5)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 4,1667$$

$$SC(\hat{Q}_3) = \frac{\hat{Q}_3^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-11)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 20,1667$$

$$c = \frac{1}{n} \left(\sum_i \sum_j y_{ij} \right)^2 = \frac{1}{12} (153)^2 = 1950,75$$

$$SCA = \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 - c = \frac{1}{3} * (5943) - 1950,75 = 30,25$$

$$SCT = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - c = 2045 - 1950,75 = 94,25$$

$$SCE = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 = 2045 - \frac{1}{3} * (5943) = 64$$

$$MCE = \frac{SCE}{n - k} = \frac{64}{12 - 4} = 7,1111$$

$$F_1 = \frac{SC(\hat{Q}_1)}{MCE} = \frac{0,1667}{7,1111} = 0,0234$$

$$F_2 = \frac{SC(\hat{Q}_2)}{MCE} = \frac{4,1667}{7,1111} = 0,5859$$

$$F_3 = \frac{SC(\hat{Q}_3)}{MCE} = \frac{20,1667}{7,1111} = 2,8359$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,8} = 5,32$$

$F_1 < F_{0.05,1,8}$ Q_1 se acepta, por lo que $\mu_1 = \mu_4$

$$F_2 < F_{0.05,1,8} \quad Q_2 \text{ se acepta, por lo que } \mu_2 = \mu_4$$

$$F_3 < F_{0.05,1,8} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_3 = \mu_4$$

3. Contrastes ortogonales prueba de dureza

Para el diseño de experimentos de contrastes ortogonales, las hipótesis son llamadas Q, en las cuales se presume que los niveles son iguales entre sí, para ello el nivel 1 es 0 PHR de relleno en la formulación, el nivel 2 es 2,5 PHR, el nivel 3 es 5 PHR y el nivel 4 corresponde a la adición de 10 PHR de relleno. Aunque con 4 niveles se podrían plantear 6 hipótesis, se plantean sólo 3 debido a que lo que se busca con este diseño de experimentos es verificar si la variación de la cantidad de relleno (niveles 1, 2 y 3) tiene incidencia sobre los resultados originales de la formulación escogida anteriormente (nivel 4) Como se muestra a continuación:

$$Q_1: \mu_1 = \mu_4$$

$$Q_2: \mu_2 = \mu_4$$

$$Q_3: \mu_3 = \mu_4$$

La hipótesis Q_1 afirma que para la prueba de dureza, la dosificación de 0 PHR de relleno tiene los mismos resultados que añadir 10 PHR. La hipótesis Q_2 asevera que la dosificación de 2,5 PHR tiene el mismo efecto en los resultados de dureza que la dosificación de 10 PHR. Finalmente, la hipótesis Q_3 indica que 5 PHR, en términos de dureza, incide de igual manera que 10 PHR.

Las hipótesis planteadas anteriormente se igualan cada una a 0 para así obtener los coeficientes para el diseño.

$$Q_1: \mu_1 - \mu_4 = 0$$

$$Q_2: \mu_2 - \mu_4 = 0$$

$$Q_3: \mu_3 - \mu_4 = 0$$

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}	C_{4j}
Q_1	1	0	0	-1
Q_2	0	1	0	-1
Q_3	0	0	1	-1

Con los coeficientes del diseño, se procede a reordenar los datos de forma que los tratamientos se expresen en las columnas y las repeticiones en las filas. En la siguiente tabla se observan los datos.

Tabla. Datos de dureza diseño de experimentos para relleno

Repeticiones	Nivel 1 (0 PHR)	Nivel 2 (2,5 PHR)	Nivel 3 (5 PHR)	Nivel 4 (10 PHR)
1	52,3	50,2	50,8	53,5
2	52,9	50,5	52,1	54,1
3	50,2	51,3	51,9	52
Total	155,4	152	154,8	159,6

$$\hat{Q}_1 = \sum C_j * y_j = (1 * 155,4) + (0 * 152) + (0 * 154,8) + (-1 * 159,6) = -4,2$$

$$\hat{Q}_2 = \sum C_j * y_j = (0 * 155,4) + (1 * 152) + (0 * 154,8) + (-1 * 159,6) = -7,6$$

$$\hat{Q}_3 = \sum C_j * y_j = (0 * 155,4) + (0 * 152) + (1 * 154,8) + (-1 * 159,6) = -4,8$$

$$SC(\hat{Q}_1) = \frac{\hat{Q}_1^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-4,2)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 2,94$$

$$SC(\hat{Q}_2) = \frac{\hat{Q}_2^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-7,6)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 9,6267$$

$$SC(\hat{Q}_3) = \frac{\hat{Q}_3^2}{r \sum C_j^2} = \frac{(-4,8)^2}{3 * (1^2 + 0^2 + (-1)^2 + 0^2)} = 3,84$$

$$c = \frac{1}{n} \left(\sum_i \sum_j y_{ij} \right)^2 = \frac{1}{12} (621,8)^2 = 32219,6033$$

$$SCA = \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 - c = \frac{1}{3} * (96688,36) - 32219,6033 = 9,85$$

$$SCT = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - c = 32237,44 - 32219,6033 = 17,8367$$

$$SCE = \sum_i \sum_j y_{ij}^2 - \frac{1}{r} \sum_j \left(\sum_i y_{ij} \right)^2 = 32237,44 - \frac{1}{3} * (5943) = 7,9867$$

$$MCE = \frac{SCE}{n - k} = \frac{7,9867}{12 - 4} = 0,8874$$

$$F_1 = \frac{SC(\hat{Q}_1)}{MCE} = \frac{2,94}{0,8874} = 3,3130$$

$$F_2 = \frac{SC(\hat{Q}_2)}{MCE} = \frac{9,6267}{0,8874} = 10,8481$$

$$F_3 = \frac{SC(\hat{Q}_3)}{MCE} = \frac{3,84}{0,8874} = 4,3272$$

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

$$F_{\alpha,1,n-k} = F_{0.05,1,8} = 5,32$$

$$F_1 < F_{0.05,1,8} \quad Q_1 \text{ se acepta, por lo que } \mu_1 = \mu_4$$

$$F_2 > F_{0.05,1,8} \quad Q_2 \text{ se rechaza, por lo que } \mu_2 \neq \mu_4$$

$$F_3 < F_{0.05,1,8} \quad Q_3 \text{ se acepta, por lo que } \mu_3 = \mu_4$$