

UCUENCA

Universidad de Cuenca

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

Evaluación de la Calidad de Mezclado de los Rellenos Reforzantes en Mezclas Primarias de Compuestos de Caucho Usando un Reómetro RPA en la Empresa Continental Tire Andina S.A


Trabajo de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico

Autor:

Ángel Matías Morejón Yáñez


Director:

María Eulalia Vanegas

ORCID:  0000-0003-1976-8346

Asesor:

Isabel Cristina León

ORDID:  0000-0001-8745-1928

Cuenca, Ecuador

2023-08-10

Resumen

La empresa Continental Tire Andina S.A se dedica a la producción de neumáticos para camiones y vehículos pequeños de pasajeros. El proceso de manufactura empieza con la recepción de la materia prima seguido del mezclado de los ingredientes, proceso que debe estar bajo control para mantener la calidad de las mezclas de caucho, para evaluar el material se envían muestras de las mezclas al laboratorio físico-químico donde se realizan pruebas de reometría y viscosidad Mooney. Sin embargo, ninguna evalúa la dispersión de cargas en el caucho. En este trabajo se evaluó la calidad de dispersión de negro de humo en una mezcla primaria de caucho basándose en el efecto Payne, usando un reómetro llamado RPA por sus siglas en inglés “Rubber Process Analyzer”, brindando al departamento de calidad una herramienta para estudiar y comprobar si la calidad del mezclado de los compuestos es adecuada. Para parametrizar el equipo que mide el efecto Payne y reportar los resultados se tomó como referencia la norma ASTM 8059-19, la cual establece los parámetros del barrido de deformación de la muestra que permitieron comparar la curva patrón con curvas experimentales del compuesto, obteniendo como resultado que la cantidad de negro de humo tiene mayor efecto en el comportamiento de la curva. Los resultados de esta prueba se presentaron en cartas de control de medias y rangos, calculando los límites de las cartas que se aplicarán en su posterior control. Finalmente se capacitó al personal sobre la realización del ensayo e interpretación de las curvas.

Palabras clave: dispersión, neumáticos, reómetro, viscosidad

Abstract

Continental Tire Andina S.A. is engaged in the production of tires for trucks and small passenger vehicles. The manufacturing process begins with the reception of the raw material followed by the mixing of the ingredients, a process that must be under control to maintain the quality of the rubber mixtures. To evaluate the material, samples of the mixtures are sent to the physicochemical laboratory where rheometry and Mooney viscosity tests are performed. However, none of them evaluates the dispersion of fillers in the rubber. In this work, the dispersion quality of carbon black in a primary rubber mixture was evaluated based on the Payne effect, using a rheometer called RPA (Rubber Process Analyzer), providing the quality department with a tool to study and check if the mixing quality of the compounds is adequate. To parameterize the equipment that measures the Payne effect and report the results, the ASTM 8059-19 standard was taken as a reference, which establishes the parameters of the sample deformation sweep that allowed comparing the standard curve with experimental curves of the compound, obtaining as a result that the amount of carbon black has a greater effect on the behavior of the curve. The results of this test were presented in control charts of means and ranges, calculating the limits of the charts to be applied in subsequent control. Finally, staff were trained on how to perform the test and interpret the curves.

Keywords: dispersion, rheometer, tires, viscosity

Índice de contenidos

Dedicatoria.....	9
Agradecimiento	10
Introducción.....	11
Objetivos.....	13
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO.....	14
1.1 Neumáticos	14
1.1.1 Tipos de neumáticos.....	14
1.1.2 Componentes de neumáticos.....	14
1.1.3 Ingeniería de los neumáticos.....	16
1.2 Proceso de manufactura	16
1.2.1 Ingredientes y formulación	16
1.2.2 Proceso de mezclado.....	19
1.2.3 Calandrado.....	20
1.2.4 Extrusión	20
1.2.5 Construcción.....	20
1.2.6 Vulcanización	21
1.3 Comportamiento viscoelástico.....	21
1.3.1 Propiedades reológicas.....	22
1.3.2 Viscosidad Mooney.....	24
1.3.3 Viscosidad dinámica	26
1.3.4 Reometría.....	28
1.3.5 RPA “Rubber Process Analyzer”	30
1.4 Reforzamiento de elastómeros con rellenos particulados.....	32
1.4.1 Sílice	32
1.4.2 Negro de humo.....	33
1.4.3 Propiedades de las cargas.....	33
1.4.4 Dispersión de los rellenos	34
1.4.5 Efecto Payne.....	35
1.5 Control estadístico mediante cartas de control.....	37

UCUENCA

	5
1.5.1	Característica de calidad.....37
1.5.2	Cartas de control37
1.5.3	Observaciones muestrales.....40
1.5.4	Subgrupos.....40
1.5.5	Etapas de ajuste y control del proceso41
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA.....	41
2.1	Diseño metodológico.....41
2.2	Selección del compuesto41
2.3	Configuración del reómetro.....42
2.3.1	Prueba de barrido de deformación (Efecto Payne).....43
2.3.2	Prueba de barrido de frecuencia (Viscosidad dinámica).....45
2.4	Obtención de curvas patrón y experimentales.....45
2.4.1	Cantidad de carga reforzante (negro de humo N-339).....46
2.4.2	Cantidad de tiempo de mezclado46
2.5	Muestreo para control estadístico mediante cartas de control47
2.5.1	Tipo de producción47
2.5.2	Método de muestreo49
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
3.1	Configuración del equipo.....49
3.2	Efecto de la cantidad de carga y tiempo de mezclado.....50
3.3	Creación de los límites de control.....54
3.3.1	Etapas de ajuste.....54
3.3.2	Etapas de control.....59
3.4	Correlación con viscosidad.....61
3.4.1	Cantidad de carga reforzante.....61
3.4.2	Cantidad de mezclado62
3.5	Documentación y capacitación del proceso64
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	65
4.1	Conclusiones.....65
4.2	Recomendaciones.....65
Referencias.....	67
Anexos.....	69

UCUENCA

6

Anexo A. Datos de la prueba de efecto Payne	70
Anexo B. Documento de constancia de capacitación y entrega de instructivo	76
Anexo C. Charla informativa sobre la prueba de efecto Payne	77

Índice de figuras

Figura 1. Sección transversal de un neumático para vehículo de pasajeros	15
Figura 2. Unidad de monómero de polímero del caucho natural	18
Figura 3. Mezclador cerrado con rotores internos (Banbury).....	20
Figura 4. Modelo de Maxwell sometido a un esfuerzo	21
Figura 7. Caída de la curva de viscosidad Mooney.....	26
Figura 8. Cuantificación de la velocidad de corte y la tensión de corte para capas de fluido que se deslizan unas sobre otras	27
Figura 9. Curvas típicas de viscosidad cero para distintos tipos de fluidos	28
Figura 10. Típica curva de vulcanización.....	29
Figura 12. Distintos comportamientos de las curvas del efecto Payne.....	36
Figura 13. Valor superior e inferior del módulo elástico G'	37
Figura 14. Reómetro RPA 2000 de la marca Alpha Technologies.....	43
Figura 15. Almacenamiento de caucho en cada plataforma	48
Figura 16. Proceso de mezclado de caucho por lotes.....	49
Figura 17. Módulo elástico G' vs deformación modificando la cantidad de negro de humo	50
Figura 18. Módulo elástico G' vs deformación modificando el tiempo de mezclado.....	51
Figura 20. Diagrama de correlación del módulo elástico $\Delta G'$ en función de la cantidad de tiempo de mezclado.....	53
Figura 21. Carta de control de rangos de la etapa de ajuste	56
Figura 22. Carta de control de medias de la etapa de ajuste.....	57
Figura 23. Carta de control de rangos de la etapa de control	60
Figura 24. Carta de control de medias de la etapa de control.....	60
Figura 25. Viscosidad dinámica de compuestos de caucho con distintas cantidades de negro de humo.....	62
Figura 26. Viscosidad dinámica de compuestos de caucho con distintos tiempos de mezclado	63

Índice de tablas

Tabla 1 Ejemplo de una formulación típica para rodadura de llanta.....	17
Tabla 2 Ejemplo de agrupación de datos por subgrupos y observaciones	38
Tabla 3 Condiciones de prueba estándar usando un RPA.....	44
Tabla 4 Condiciones de barrido de frecuencia a baja deformación	45
Tabla 5 Modificaciones realizadas en las variables del proceso a nivel de producción.....	46
Tabla 6 Diferencia del módulo elástico $\Delta G'$ en las curva patrón y experimentales.....	52
Tabla 7 Datos de los 20 primeros subgrupos para obtener los límites de control	54
Tabla 8 Datos de todos los subgrupos para obtener los límites de control	58
Tabla 9 Límites de control calculados.....	61
Tabla 10 Tabla comparativa de la disminución de la viscosidad Mooney y viscosidad dinámica cero	63

Dedicatoria

A Dios que ha sido mi guía y fortaleza en todo momento, a mis abuelos quienes jamás dudaron de mí y sé que desde el cielo siempre han de guiarme para que en la vida salgan bien mis planes, y a mis padres que, gracias a su apoyo incondicional, consejos, amor, paciencia y esfuerzo he logrado cumplir mi sueño. Gracias por creer en mí.

Agradecimiento

Agradezco de manera especial a la empresa Continental Tire Andina S.A por abrirme las puertas y poner a disposición sus recursos para la realización de este trabajo, a todo el equipo del Laboratorio Físico Químico que con su apoyo incondicional todo fue posible.

A la Universidad de Cuenca y a los docentes de la carrera de Ingeniería Química por su dedicación y esfuerzo en formar profesionales e inculcar valores en cada uno de los estudiantes.

A mi tutora, Ingeniera María Eulalia Vanegas y asesora de tesis Ingeniera Isabel León, de quienes he recibido su apoyo incondicional, consejos, aportes profesionales y valiosas palabras de aliento. Gracias por compartirme sus conocimientos.

A mis amigos y mentores Ingeniero Alberto Ramperti e Ingeniero Carlos Corral quienes me orientaron y apoyaron en todo el proceso. Gracias por compartirme sus conocimientos, de pequeño tuve un sueño y ustedes junto con mi papá han sido el motor y la inspiración para llegar cumplir mi meta.

Introducción

La empresa Continental Tire Andina S.A es la mayor inversión alemana dentro del país y se dedica a la manufactura de neumáticos que consiste en unir varias piezas con distintas características, la mayor parte de componentes son de caucho, es por esto que el control de las propiedades de los distintos compuestos de caucho es indispensable para asegurar la calidad de la pieza final. En la manufactura de compuestos de caucho se considera de gran importancia mantener consistencia en la calidad de mezclado en cada lote de producción, es decir que las pruebas de reometría, viscosidad y propiedades físicas deben ser precisas para que los compuestos de caucho puedan ser procesados sin problemas en etapas posteriores de elaboración de los distintos componentes del neumático como calandrado, extrusión y moldeo por compresión. El objetivo de todos los ensayos y etapas de producción se basa en lograr obtener regularidad en la calidad de los compuestos, cualquier etapa se puede monitorear adecuadamente midiendo las propiedades del material. Las variaciones en la calidad pueden deberse a causas de explicación inmediata como un error de pesado de ingredientes o causas más complicadas como variaciones en los lotes de materia prima, condiciones ambientales, etc. En la actualidad se ha comprendido la imperiosa necesidad de controlar las causas de variación que existen entre las mezclas en la producción de un determinado compuesto (Friedenthal, 2010). Una de las etapas más importantes es la del mezclado de ingredientes, operación que se lleva a cabo en máquinas mezcladoras con rotores internos que permiten incorporar todos los ingredientes en dos pasos, el primer paso se basa en la mezcla de todos los ingredientes sin incluir los agentes de vulcanización, estas mezclas son llamadas mezclas primarias y en la segunda etapa se añaden los agentes de vulcanización y son llamadas mezclas finales. En el laboratorio físico-químico las mezclas primarias son sometidas a pruebas de viscosidad Mooney por otro lado, las mezclas finales al incluir en su mezclado agentes de vulcanización se pueden realizar pruebas de reometría. Uno de los ingredientes más importantes en las mezclas primarias de compuestos de caucho son los rellenos reforzantes como el negro de humo y sílice, es por esto que de su buena dosificación e incorporación en el caucho depende la calidad de las propiedades finales del compuesto. Existe una relación bien establecida entre la dispersión de las cargas y la resistencia a la abrasión. Los rellenos reforzantes aportan las características adecuadas a cada compuesto por lo que su incorporación en la matriz de caucho debe ser óptima y uniforme. La dispersión de los rellenos reforzantes se encuentra influenciada por interacciones entre los aglomerados y los agregados, es decir, la energía de fuerza necesaria para separar dos objetos. En este sentido para el negro de humo estas interacciones son en mayor parte debido a

las fuerzas de Van Der Waals las cuales son más débiles comparadas con los enlaces de hidrógeno que existe en la sílice (Donnet & Custodero, 2005)

Hay muy pocos estudios que caracterizan la dispersión de las cargas debido a que se ha juzgado comúnmente como satisfactorio, en parte porque en realidad la dispersión es alta y existen los equipos de mezclado diseñados para dispersar el negro de humo de forma uniforme. Sin embargo, con el uso de la sílice como relleno al contrario que el negro de humo, la dispersión es una de las claves más importantes para lograr mezclas adecuadamente reforzadas. La incorporación de negro de humo en el proceso de mezclado puede resultar ineficiente ya que por condiciones externas esta operación no se realiza de forma normal debido generalmente al apelmazamiento del negro de humo por la humedad del ambiente en el conducto o por mala calibración de las balanzas. Esta variación no puede ser detectada por la prueba convencional de viscosidad Mooney.

Para caracterizar la calidad de dispersión de las cargas se estudia el efecto Payne en mezclas primarias, esta prueba se basa en medir la interacción entre el relleno (negro de humo y/o sílice) y el caucho de un compuesto, aplicando deformaciones muy bajas hasta deformaciones relativamente altas mientras que el módulo elástico del material G' va disminuyendo, la relación entre el valor del módulo elástico G' de baja y alta deformación brinda información de la calidad de la incorporación de los rellenos al elastómero o de la cantidad de relleno usado. Esta prueba se realiza en el laboratorio usando un reómetro RPA por sus siglas en inglés "Rubber Process Analyzer", sometiendo la muestra a un barrido de deformación creciente, midiendo el módulo elástico G' del material. Al brindar información sobre el proceso de dispersión del negro de humo en el caucho, se convierte en una variable de calidad para su seguimiento y control. Para el control de calidad se aplican cartas de control, que tienen como objetivo observar y analizar la variabilidad del proceso (Medalia & Kraus, 1994).

Esta herramienta es útil para el departamento de calidad específicamente para el laboratorio físico-químico y el área de los mixers ya que, al identificar un compuesto con mala dispersión, con exceso o deficiencia de cantidad de relleno se puede dar una solución inmediata, por ejemplo, en el caso de que se presente una mala dispersión la solución inmediata consiste en someter el material a un remolido (remill). Toda esta información no se encuentra disponible en mezclas primarias con la prueba de viscosidad Mooney y el laboratorio se satura de muestras mientras se intenta buscar soluciones a ciegas. La implementación de esta prueba en el laboratorio mejorará la eficiencia en la resolución de problemas de reprocesamiento del material y se pretende

disminuir la saturación de muestras en el laboratorio, aumentando la eficiencia en el departamento de calidad y en el área de mezclado.

Objetivos

Objetivos generales

- Evaluar la calidad de dispersión de la carga reforzante (negro de humo) en un compuesto de caucho en la etapa primaria de mezclado mediante el estudio del efecto Payne usando un reómetro RPA, con el fin de implementar el control estadístico del proceso mediante la aplicación de cartas de control.

Objetivos específicos

- Configurar el equipo para medir el efecto Payne en un compuesto de caucho seleccionado basándose en la norma ASTM 8059-19.
- Determinar la curva patrón de efecto Payne en un compuesto de caucho en condiciones ideales de procesamiento y curvas experimentales variando el tiempo de mezclado y cantidad de carga reforzante.
- Comparar las curvas experimentales con la curva patrón para seleccionar las coordenadas que determinarán las características de calidad relevantes que se desean controlar mediante la implementación del control estadístico de la etapa de mezclado realizando el ajuste del proceso con el fin de definir los límites de las cartas de control para su posterior aplicación.
- Capacitar a los laboratoristas y documentar el proceso mediante un instructivo que incluya los parámetros de la prueba de efecto Payne y configuración del equipo, la comparación de curvas experimentales con la curva patrón, interpretación de resultados en las cartas de control, posibles comportamientos no aleatorios, metodología y frecuencia de muestreo.

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 Neumáticos

En el año 1839, Charles Goodyear descubre por accidente la reacción producida por el caucho y el azufre con acción del calor, proceso conocido como vulcanización. Años más tarde en 1909 Goodyear desarrolla el primer neumático para aviones. En 1916 Goodyear se convierte en la empresa de neumáticos más importante del mundo (Goodyear Footwear, 2018).

1.1.1 Tipos de neumáticos

El neumático es considerado uno de los inventos más importantes de la humanidad ya que tiene varios usos y aplicaciones como el transporte de vehículos, transporte de maquinaria de construcción, entre otros.

Los neumáticos pueden ser clasificados en nueve categorías dependiendo de su campo de aplicación, existen neumáticos para vehículos de competición, vehículos de pasajeros, camiones ligeros, camiones pesados, vehículos usados en agricultura, equipos de excavación, para aviones, carretillas elevadoras, aviones ligeros y para carros de golf. Para cada uso el neumático presenta distintas características y propiedades mecánicas que responden a la capacidad de carga, torque, fuerzas externas de deflexión entre otros factores (Rodgers & Waddell, 2005). Continental Tire Andina S.A produce neumáticos para vehículos de pasajeros, camiones ligeros y camiones pesados.

1.1.2 Componentes de neumáticos

El ensamblado de un neumático consiste en un conjunto de piezas cada una con una función específica en el servicio del producto, se encuentra conformado por varios elementos como se muestra en la Figura 1.

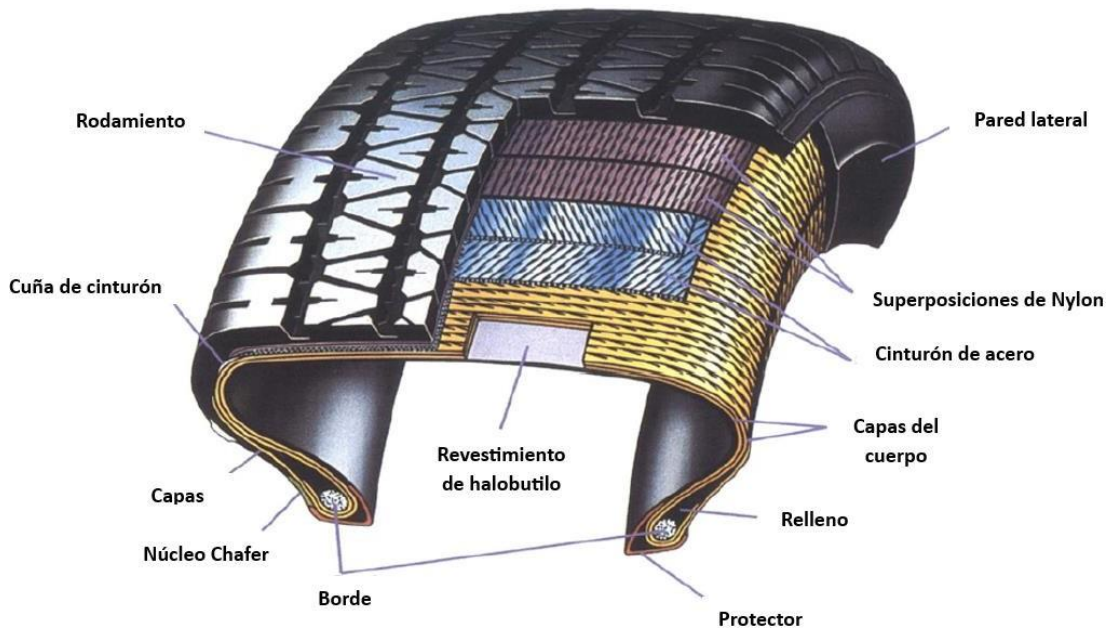


Figura 1. Sección transversal de un neumático para vehículo de pasajeros. Adaptado de *Tire Engineering* (p. 656), por Rodgers y Waddell, 2005.

Los principales componentes que incluyen caucho en su estructura son:

- **Rodamiento:** Componente que se encuentra en contacto directo con el piso y debe tener las características físicas y mecánicas para resistir la tracción, resistencia a patinar y baja acumulación de calor.
- **Cuña de cinturón:** Caucho altamente adhesivo que proporciona una mejora en el desgaste de la banda y durabilidad.
- **Capas:** Son cuerdas de acero o de textil que se encuentran por debajo del rodamiento, están recubiertas de caucho aportando una mejora al desgaste y la resistencia al daño.
- **Borde:** Son bucles de acero que no se pueden estirar, sirven para bloquear el neumático dentro de la rueda y facilitan el balanceo.
- **Pared lateral:** Protege la carcasa de los rozamientos laterales y asiste como soporte al rodamiento. Está formado por caucho natural, estireno butadieno (SBR) y polibutadieno (BR) junto con negro de humo y varios tipos de aceites orgánicos.

1.1.3 Ingeniería de los neumáticos

La construcción de neumáticos se basa en el uso de una amplia variedad de químicos, tipos de acero, textiles y compuestos de caucho. Es considerado un proceso complejo debido a la gran cantidad de materiales especializados y la necesidad de encontrar un alto grado de uniformidad y consistencia en cada etapa lote a lote (Rodgers, 2021).

Los distintos compuestos de caucho que conforman el neumático están diseñados de forma individual en función de características físicas, químicas y mecánicas que deberán soportar en su uso. Al analizar todos estos aspectos se pueden elegir los ingredientes para la fabricación de cada compuesto como los tipos de caucho, rellenos reforzantes y el sistema de curado.

1.2 Proceso de manufactura

1.2.1 Ingredientes y formulación

Los elastómeros como el caucho natural y sintético son polímeros amorfos y presentan comportamiento viscoelástico con propiedades únicas. Sin embargo, para mejorar dichas propiedades se aplican varios ingredientes que al ser incorporados a la matriz de caucho permiten incrementar las propiedades funcionales del compuesto. El término usado para este proceso de selección de ingredientes y sus cantidades es conocido como “compounding” que hace referencia a la ciencia que estudia la combinación perfecta de ingredientes incluyendo elastómeros y aditivos en mezcla uniforme. Dichas mezclas deben satisfacer los requerimientos de calidad como viscosidad, curva de curado, características de moldeo, elongación, módulo, resistencia a la abrasión y propiedades de flexión (Sidhrdhan et al., 2016). Los ingredientes involucrados en la formulación se pueden dividir en:

- Elastómeros
- Agentes de curado
- Aceleradores
- Activadores y retardadores
- Antidegradantes (antioxidantes y antiozonantes)
- Rellenos (reforzantes y no reforzantes)
- Ayudas de proceso
- Materiales especiales
- Materiales colorantes

La formulación se realiza en función de la cantidad de elastómeros que se incluyen, para esto se toma como referencia 100 partes de caucho llamado también “phr” por sus siglas en inglés

“parts per hundred rubber” es decir, las partes de caucho empleadas en la fórmula deben sumar 100 como se muestra el ejemplo en la Tabla 1, una receta típica con distintos ingredientes para la rodadura de la llanta. Usando esta notación se puede comparar entre recetas y, al variar las partes de cualquier ingrediente se puede reconocer fácilmente evaluando las propiedades físicas o características del procesado (Corral, 2004).

Tabla 1

Ejemplo de una formulación típica para rodadura de llanta

Ingrediente	phr
Estireno-polibutadieno	72,5
cis-polibutadieno	27,5
Negro de humo N-234	70
Ácido sulfónico soluble en aceite	1
Ácido esteárico	2
Óxido de zinc	3
1, 2-dihidro-2, 2, 4 trimetilquinolina	2
Cera de petróleo mezclada	3
Azufre	1,75
Sulfenamida	1
Total	183,75

Nota: Ejemplo de una receta típica de una parte de la llanta. Adaptado de *The Compounding and Vulcanization of Rubber*(p.21), por Stephens, 1999.

El principal ingrediente en el cual se basa la formulación de los compuestos es el caucho, este material se pueden clasificar en dos grandes grupos, cauchos naturales que son usados en su mayoría para la fabricación de rodamientos, recubrimientos laterales de llantas, carcasas, productos de látex, suelas y adhesivos. Por otro lado, los cauchos sintéticos son usados de forma complementaria en la mayoría de las formulaciones. La empresa usa principalmente caucho sintético y caucho natural local proveniente de Santo Domingo y de varios proveedores extranjeros para la elaboración de los neumáticos.

1. Caucho Natural

El caucho natural proviene del árbol llamado *Hevea brasiliensis*. El látex de caucho natural es una dispersión acuosa coloidal de partículas de caucho que son extraídas. Este polímero consiste en

unidades monómeros cis-1,4 poliisopreno como se muestra en la Figura 2 (Sidhrdhan et al., 2016).

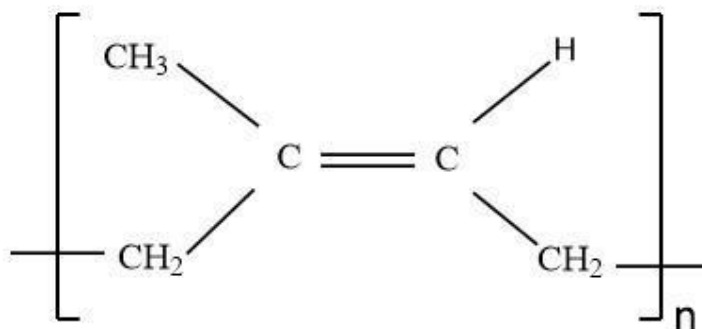


Figura 2. Unidad de monómero de polímero del caucho natural.

2. Caucho sintético

El caucho sintético hace referencia a materiales producidos por síntesis química. Pueden ser homo o copolímeros de monómeros dieno por técnicas de polimerización de emulsión o solución.

Los cauchos sintéticos se pueden clasificar en función de su propósito como:

- Estireno butadieno (SBR): Es el caucho con mayor consumo a nivel mundial, se produce mediante la síntesis de polimerización de solución y emulsión del estireno y butadieno. Se lleva a cabo una emulsión radical de polimerización que puede ser caliente y/o fría según las características finales que tendrá el polímero (Sidhrdhan et al., 2016).
- Polibutadieno (PBR): Es el segundo caucho con mayor producción a nivel mundial y se aplica la técnica de polimerización por solución. Es usado por su alta resistencia a la reversión, alta resistencia a la abrasión, así como alta resiliencia. Sin embargo, presenta una baja procesabilidad y resistencia a los hidrocarburos por lo que se considera como una limitante en su uso (Sidhrdhan et al., 2016).
- Poliisopreno (IR): Caucho producido por la polimerización por solución de isopreno en presencia de hexano mediante el uso de un catalizador. Presenta la misma fórmula empírica que el caucho natural, sin embargo, presenta distintas propiedades (Sidhrdhan et al., 2016).
- Butilo (IIR- isobutileno isopreno): Se prepara mediante la copolimerización catiónica del isopreno con isobutileno. Es usado en la parte interna del neumático ya que es un buen impermeabilizante, resistente químico y resistencia a condiciones ambientales (Sidhrdhan et al., 2016).

- Etileno-propileno (EPM/EPDM): Se dividen en dos grupos etileno propileno (EPM) y en etileno propilendieno (EPDM). Ambos tipos presentan una excelente estabilidad al oxígeno, luz UV y una alta resistencia al ozono y químicos (Sidhrdhan et al., 2016).
- Nitrilo (NBR): Formado por copolímeros de butadieno y acrilonitrilo (ACN) producido por polimerización por emulsión fría y caliente. La cantidad de ACN en el polímero formado provee resistencia a los aceites y afecta a varias propiedades, el contenido puede variar en un rango de 18 a 50% (Sidhrdhan et al., 2016).
- Policloropreno (CR): También conocido como neopreno y se producido por polimerización radical en emulsión acuosa y la unidad repetitiva de monómero es el 2-cloro-1,3-butadieno.
- Etil vinil acetato copolímero (EVA): Las propiedades finales depende del contenido de vinil acetato (VA) el cual puede varias de 40 a 60%. Su vulcanización se puede dar con el uso de peróxidos y métodos de radiación, adicionalmente presenta mejores propiedades de mezcla con NR y SBR para una mejor resistencia al ozono (Sidhrdhan et al., 2016).

1.2.2 Proceso de mezclado

Aunque la formulación de un compuesto de caucho esté diseñada de forma correcta, esta no presentará las mejores propiedades si el proceso de mezclado es ineficiente. Este proceso empezó con el uso de un molino abierto que produce esfuerzo de corte sobre el material con la finalidad de incorporar todos los ingredientes en la matriz de caucho, sin embargo, por su limitación de desplazamiento de la mezcla en varias direcciones en 1816 Fernley Banbury desarrolló la máquina mezcladora que lleva su nombre como se muestra en la Figura 3, la cual consiste en una cámara cerrada que da trabajo de corte al material mediante rotores que poseen una configuración y diseño geométrico especial para conseguir la mejor productividad y calidad de mezclado (Friedenthal, 2010). La empresa dispone de cuatro equipos de mezclado interno en la línea de producción, cada máquina presenta configuraciones específicas. Tres equipos se usan para elaborar compuestos primarios y finales mientras que el cuatro es usado para elaborar compuestos primarios que incluyan sílice en su formulación.



Figura 3. Mezclador cerrado con rotores internos (Banbury). Adaptado de *Rubber Internal Mixer, Banbury Mixer*, por s. f., CHENGBEN (<http://footwear-machine.com/1-3-rubber-internal-mixer-banbury-mixer.html>).

1.2.3 Calandrado

El proceso de calandrado tiene dos objetivos, el primero es la obtención de láminas continuas de caucho de espesor constante y el segundo es la impregnación de tejidos textiles o tipo metálicos al caucho. Su funcionamiento consta de tres o cuatro ejes oscilantes que al introducir el caucho permite obtener un engomada constante y uniforme (Friedenthal, 2010). Los rodillos generan calor por lo que es de mucha importancia controlar la reometría de los compuestos de caucho, manteniendo control total para evitar un curado en este proceso.

1.2.4 Extrusión

Es considerado un proceso por el cual el compuesto de caucho es obligado a pasar por una matriz con forma geométrica deseada en un extremo de manera que el material adquiera la forma y dimensiones necesarias. Es importante mantener las condiciones de viscosidad constantes en cada lote de producción para que el proceso se mantenga estable, caso contrario si el lote de producción tiene mucha variación de viscosidad el perfil extrudado no será uniforme (Friedenthal, 2010).

1.2.5 Construcción

Todos los componentes de procesos anteriores se juntan y son ensamblados en una máquina obteniendo como resultado de este proceso una “llanta verde”, es decir, sin vulcanizar. Todos los componentes deben estar unidos correctamente y con curvas de vulcanización semejantes,

cuidando que en el siguiente proceso pueda mantener los estándares de calidad (Friedenthal, 2010).

1.2.6 Vulcanización

Durante este proceso la llanta verde es curada en un molde con la huella requerida con el objetivo de formar enlaces con el azufre y que la llanta adquiera las propiedades físico-químicas adecuadas. Es importante cuidar la reometría del compuesto para asegurar que el material llene el molde y que inicie el curado, esto se logra con una óptima formulación y logrando uniformidad en el mezclado de los ingredientes (Rodgers & Waddell, 2005).

1.3 Comportamiento viscoelástico

El caucho es un material que presenta dos comportamientos, uno elástico modelado por la ley de Hooke (muelle o resorte) y un comportamiento viscoso modelado por la ley de Newton (pistón) en la que supone que la energía se pierde y la deformación es irreversible (Montero & Martín, 2017).

El comportamiento viscoelástico es representado por el modelo de Maxwell en el cual se utiliza un muelle y pistón conector en serie, simulando de esta manera el comportamiento de viscoelasticidad del material como se presenta en la Figura 4.

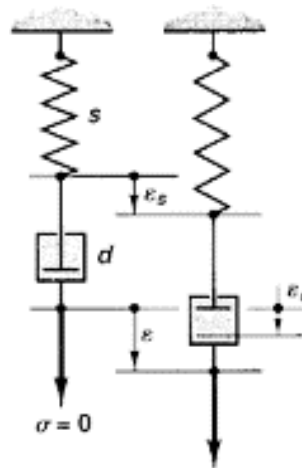


Figura 4. Modelo de Maxwell sometido a un esfuerzo. El sistema muestra la respuesta inmediata elástica por el resorte con constante elástica E y un flujo viscoso por el pistón con coeficiente de

viscosidad n . Adaptado de *Modelo de Maxwell*, por Montero & Martín, 2017, <http://tesis.ipn.mx:8080/xmlui/handle/123456789/21749>.

Por otro lado, el modelo de Kelvin Voigt estudia el mismo comportamiento viscoelástico del material, pero la conexión está en paralelo como se muestra en la Figura 5.

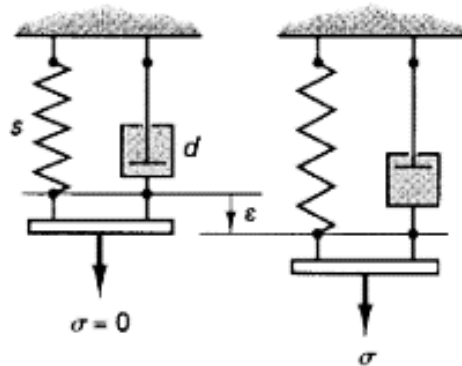


Figura 5. Modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt sometido a un esfuerzo. El modelo representa una deformación de “corta memoria”, con una deformación reversible. Adaptado de *Modelo de Kelvin Voigt*, por Montero & Martín, 2017, <http://tesis.ipn.mx:8080/xmlui/handle/123456789/21749>.

1.3.1 Propiedades reológicas

El caucho presenta dos respuestas a la deformación, elástico y viscoso. La respuesta viscosa es proporcional a la velocidad de deformación mientras que la respuesta elástica es proporcional a la cantidad de deformación. Las mediciones de estas respuestas del material permiten caracterizar el comportamiento del caucho y del producto final (Friedenthal, 2010).

- S^* (Torque complejo): Es la respuesta del torque de amplitud máxima medida por un transductor de torque de reacción para una tensión aplicada sinusoidalmente. No se encuentra en fase con la amplitud transmitida debido al comportamiento visco elástico del caucho. El torque complejo se reduce en dos componentes: S' (Torque elástico) y S'' (Torque plástico) y está representado por la Ecuación 1 (ASTM 6204-19, 2019).

$$S^* = (S'^2 + S''^2)^{1/2} \quad (1)$$

- S' (Torque elástico): El componente de torque de amplitud máxima que está en fase con la amplitud sinusoidal aplicada. Representa la energía acumulada en el compuesto como consecuencia del comportamiento elástico la misma que será devuelta cuando la deformación disminuya (Ramperti, 2014).
- S'' (Torque viscoso): La amplitud máxima del componente de torque que está a 90° fuera de fase con una amplitud aplicada sinusoidalmente. Representa la energía perdida o almacenada en calor y no será devuelta cuando la deformación desaparezca.
- δ (Ángulo delta): El ángulo de fase por el cual el torque complejo (S^*) lleva una tensión aplicada sinusoidalmente.
- $\tan \delta$ (tangente delta): La relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, o la relación de torque viscoso con el torque elástico como se representa en la Ecuación 2.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{S''}{S'} \quad (2)$$

Esta medida permite entender el comportamiento más o menos elástico de un compuesto. Cuando un compuesto de caucho se encuentra crudo tiene unos valores de δ y $\tan \delta$ mayores a los de un compuesto vulcanizado.

Los valores de torque (S) son directamente convertidos a módulo de corte (G).

- G^* (módulo de corte complejo): es la relación entre el esfuerzo cortante de amplitud máxima y la deformación cortante de amplitud máxima. Representado matemáticamente por la Ecuación 3.

$$G^* = \left[\frac{\frac{S^*}{\text{Área}}}{\text{Deformación}} \right] = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (3)$$

- G'' (Módulo viscoso): La relación de esfuerzo cortante de amplitud máxima y la deformación cortante de amplitud máxima para una componente de torque de 90° fuera de fase con una tensión aplicada sinusoidalmente.
- G' (Módulo elástico): Es la relación del esfuerzo cortante de amplitud máxima con la deformación cortante de amplitud máxima para el componente de torque en fase con la deformación aplicada sinusoidalmente y se encuentra representado matemáticamente por la Ecuación 4 (ASTM 6204-19, 2019).

$$G' = \left[\frac{\frac{SF}{\text{Área}}}{\text{Deformación máxima}} \right] \quad (4)$$

- η (viscosidad dinámica real): La relación de la pérdida del módulo de corte (G'') con la frecuencia de oscilación (ω) en radianes por segundo.
- η^* (viscosidad dinámica compleja): Es la relación entre el módulo de corte complejo (G^*) con la frecuencia de oscilación (ω) en radianes por segundo. Representa la viscosidad real de los compuestos crudos.

1.3.2 Viscosidad Mooney

Este método es el más común de los estudios en la industrial del caucho, usado ampliamente para medir la viscosidad del caucho crudo, mezclas y compuestos. Adicionalmente es usado para medir el tiempo de scorch (tiempo necesario para la formación de entrecruzamientos en el compuesto de caucho durante la vulcanización). El equipo que realiza esta prueba se llama viscosímetro Mooney y consiste en un rotor dentado giratorio en el cual se coloca una muestra de caucho y se sella. Dentro de la cavidad se puede ajustar a la temperatura, el rotor gira a 2 rpm, al sellar la cavidad el rotor empieza a girar y se genera una resistencia a la rotación que se registra como torque en N-m, finalmente mediante un algoritmo se convierte dicho torque en Unidades Mooney (MU) (Dick, 2003).

La norma ASTM 1646 describe las tres maneras en las que el viscosímetro puede ser usado:

1. Medición de la viscosidad Mooney
2. Medición de la relajación del estrés Mooney

3. Medición de las características de pre vulcanización

Una curva de medición de la viscosidad Mooney se muestra en la Figura 6, se toma como valor de viscosidad el valor mínimo entero más cercano durante los 30 últimos segundos del intervalo anterior al tiempo especificado de lectura. Adicionalmente, se puede usar un rotor largo o uno pequeño, para compuestos de caucho con gran dureza se usa el rotor pequeño.

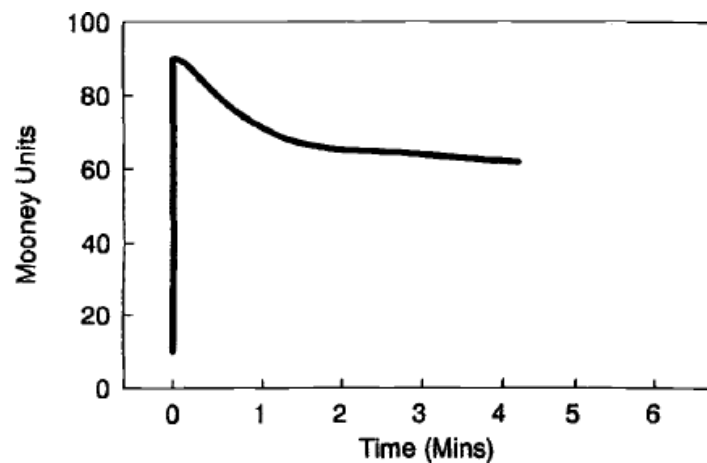


Figura 6. Curva de medición de viscosidad Mooney. Curva típica de viscosidad Mooney. Adaptado de “*Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*” (p.20), por J. Dick, 2003, ASTM.

La medición de la relajación del estrés Mooney se mide al detener el movimiento del rotor rápidamente, siguiendo este procedimiento los valores de torque de viscosidad Mooney se graban automáticamente un segundo después de la detención del rotor. Como producto de esa detención se evidencia una caída en la curva de forma rápida como se muestra en la Figura 7.

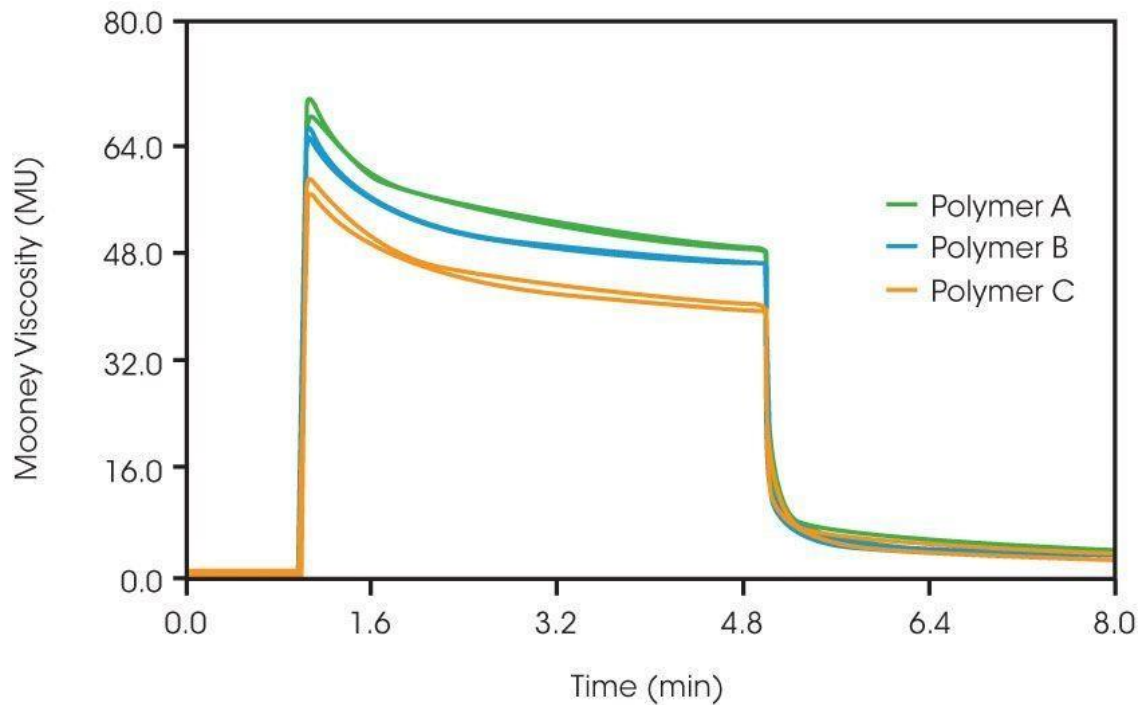


Figura 7. Caída de la curva de viscosidad Mooney. Adaptado de *Curva de viscosidad Mooney*, por TA Instruments, 2023, <https://www.tainstruments.com/t/caucho/mooney-viscosity/?lang=es>.

Es posible que dos compuestos de caucho tengan la misma viscosidad, pero distinto procesamiento, esto se debe a que un polímero tiene más elasticidad sin curar que el otro polímero. Se considera que entre más abrupta sea la caída de la curva de relajación, mejor será la procesabilidad del caucho (Friedenthal, 2010).

Esta prueba relaciona los valores de viscosidad Mooney con el peso molecular promedio del caucho, sin embargo, con altos pesos moleculares se mantiene constante y empieza a descender debido a la fractura del polímero en la cavidad del viscosímetro siendo esto una limitante para esta prueba.

1.3.3 Viscosidad dinámica

Se puede representar al fluido como varias capas colocadas de forma paralela una sobre otra, las cuales se deslizan y las capas superiores se mueven más rápido, mientras que las capas inferiores se mantienen estacionarias. Para que el fluido sufra este desplazamiento se debe aplicar un esfuerzo cortante y que se lo puede definir como la fuerza F que actúa sobre una unidad de área A , como se muestra en la Figura 8. Como resultado de esta fuerza el material se desplaza

una distancia X , creando un gradiente de desplazamiento (X/h) denominado deformación de corte γ . Por lo tanto, se crea un gradiente de velocidad denominado tasa de corte $\dot{\gamma}$ que representa la tasa de cambio de deformación con el tiempo (dy/dt) (Malvern Instruments, 2016).

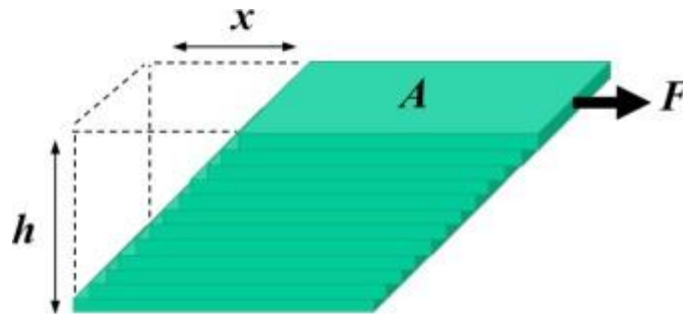


Figura 8. Cuantificación de la velocidad de corte y la tensión de corte para capas de fluido que se deslizan unas sobre otras. Adaptado de *Quantification of shear rate and shear stress for layers of fluid sliding over one another*, por Malvern Instruments, 2016, <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/viscosizer-td>

Al aplicar la tensión cortante al fluido se transfiere cantidad de movimiento, y se denomina viscosidad de corte o dinámica al coeficiente de proporcionalidad entre la tensión de corte y la velocidad de corte. El valor de viscosidad es una medida de la fricción interna del fluido, relacionada con el amortiguamiento o pérdida de energía cinética en el sistema. Los fluidos se pueden clasificar en newtonianos y no newtonianos.

- Fluidos newtonianos: el esfuerzo cortante está relacionado linealmente con la velocidad de corte y la viscosidad es invariable con la velocidad de corte.
- Fluidos no newtonianos: la viscosidad varía en función de la velocidad de corte aplicada.

El fluido más común del tipo no Newtoniano es el pseudoplástico, cuya viscosidad cae cuando se incrementa la velocidad de corte y a velocidades de corte muy bajas el valor de viscosidad tiende ser constante dando origen a una meseta llamado viscosidad cero. Por otro lado, ciertos fluidos cuya viscosidad tiende al infinito a velocidades de corte muy bajas se denominan fluidos plásticos como se muestra en la Figura 9 (Malvern Instruments, 2016).

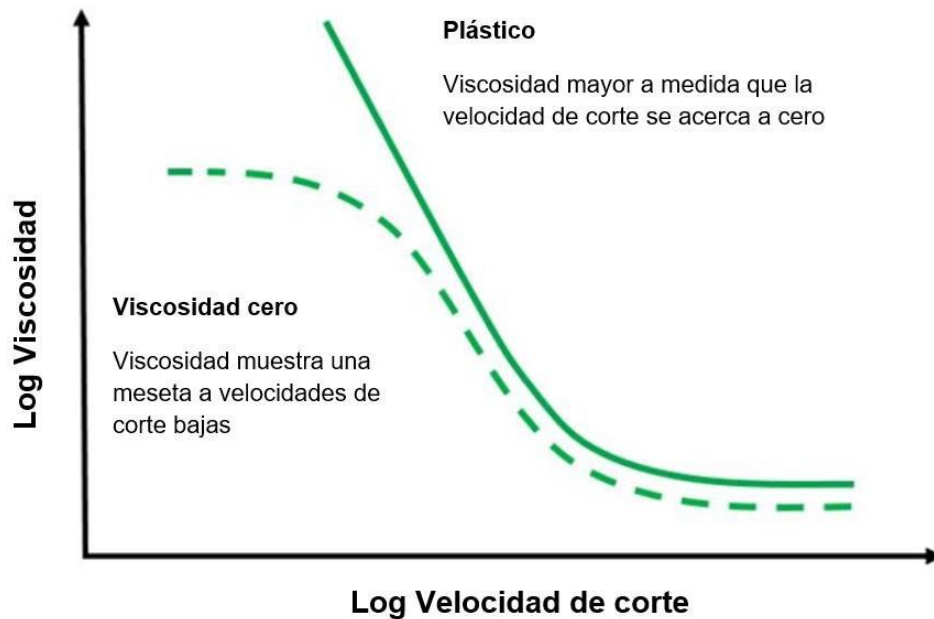


Figura 9. Curvas típicas de viscosidad cero para distintos tipos de fluidos. Adaptado de *Typical flow curves for shear thinning fluids*, por Malvern Instruments, 2016, <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/viscosizer-td>.

1.3.4 Reometría

Con el objetivo de medir los parámetros de cura se utiliza un reómetro MDR por sus siglas en inglés “Moving Die Rheometer” que tiene la capacidad de medir el troque complejo (S^*) del material que al graficar da como resultado una curva sinusoidal en función del tiempo y al trazar dicha curva de desplazamiento de ambas cavidades se puede ver los máximos de ambas curvas que se encuentran desplazados por un ángulo delta (δ), este desplazamiento angular permite descomponer el torque en dos componentes:

1. S' (Torque elástico)
2. S'' (Torque viscoso)

El comportamiento del torque elástico con respecto al tiempo caracteriza el proceso de vulcanización en el cual se estudian las distintas partes de la curva para controlar este proceso Figura 10.

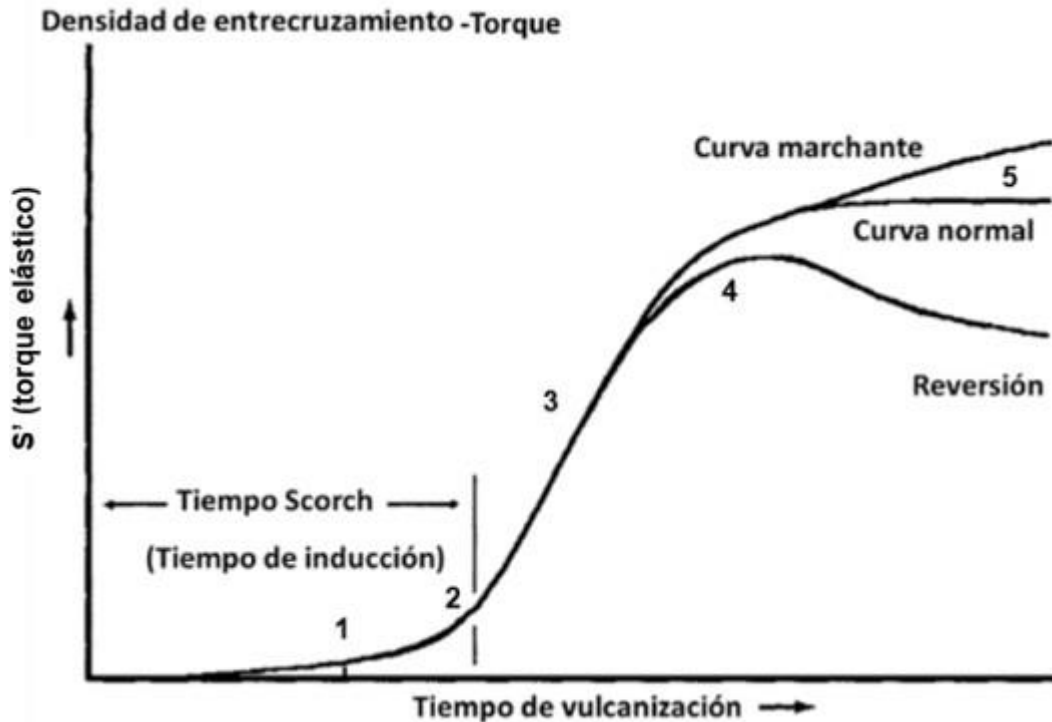


Figura 10. Típica curva de vulcanización. Adaptado de *Descripción de las curvas de vulcanización*, por Yepes et al., 2017.

1. Torque mínimo: Es una medida de la rigidez del caucho sin vulcanizar a una temperatura específica de vulcanización, tomado el más bajo punto en la curva de vulcanización. Está relacionado con la viscosidad del material, pero con la diferencia de que se realiza la medición a una temperatura diferente (ASTM D5289-19, 2019).
2. Scorch: este parámetro se puede medir tanto en el viscosímetro como en el reómetro y es considerado el tiempo necesario para aumentar el torque a una determinada cantidad del torque mínimo. Se puede definir el scorch como una medida de la resistencia a la vulcanización que tiene el compuesto de caucho.
3. Punto burbuja: Corresponde al punto en la curva situado en el 50% del recorrido entre el mínimo y el punto máximo. Se puede definir como el grado de viscoelasticidad mínimo necesario para asegurar que no existirá deformaciones plásticas en el compuesto mezclado. Este punto es importante ya que permite identificar el tiempo en el cual la apertura de la prensa puede ser habilitada sin permitir que los compuestos volátiles en la última parte del

ciclo de cura puedan empujar al material y se generen ampollas o burbujas en el material (Friedenthal, 2010).

4. Óptimo de cura: Es el punto de curado que se encuentra en el 90% entre el recorrido mínimo y máximo, en este grado de vulcanización se considera que el compuesto tiene el mejor conjunto de propiedades.
5. Torque máximo: Este torque se encuentra en la parte superior de la curva y está relacionado con importantes propiedades del curado. Es una medida de cura basado en el tiempo de desarrollo de un porcentaje de diferencia en la fuerza o torque entre el mínimo y máximo (ASTM D5289-19, 2019).

1.3.5 RPA “Rubber Process Analyzer”

En la década de los 90's se introdujo un nuevo reómetro para la industria del caucho, conocido como RPA o por sus siglas en inglés “Rubber Process Analyzer”. Lo que hace diferente a este instrumento del reómetro MDR es un motor robótico que puede ser programado para variar la frecuencia y deformación en una oscilación sinusoidal del dado inferior para obtener mejor sensibilidad en la caracterización de caucho crudo o compuestos de caucho. En la Figura 11 se muestra la respuesta del movimiento sinusoidal del dado inferior y el torque complejo (S^*) que es medido por el del transductor que se encuentra en el dado superior. Se puede notar que el torque complejo no alcanza su punto máximo al mismo tiempo que la deformación aplicada, el torque complejo se encuentra fuera de fase por un ángulo de fase denominado delta (δ). Este fenómeno sucede debido al comportamiento viscoelástico del caucho, ya sea en estado crudo o vulcanizado, nunca será perfectamente elástico o viscoso. En general cuando se tiene un gran ángulo delta (δ) indica alta calidad viscosa y baja calidad elástica. Por otro lado, cuanto menor sea el ángulo de fase delta (δ) el caucho tendrá una alta elasticidad (Dick, 2003).

En el estado sin cura del caucho, una alta elasticidad puede significar que existe problemas en el procesado como un hinchamiento excesivo en la extrusión, nerviosismo, problemas de estabilidad dimensional y problemas de moldeo.

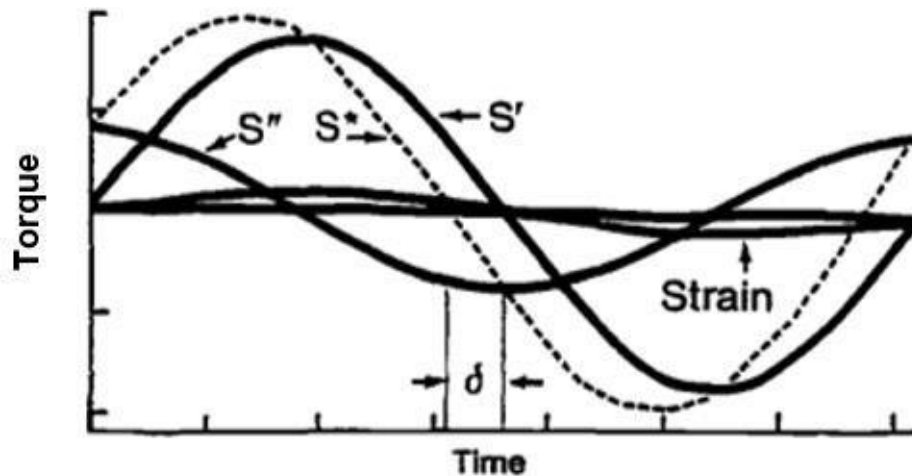


Figura 11. Respuesta del torque complejo aplicando una deformación “strain” de tipo sinusoidal. El torque complejo se divide en torque elástico y torque viscoso. Adatado de *Torque complejo*, Montero & Martín, 2017 , <https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/21749>.

A diferencia del reómetro MDR el RPA realiza las mediciones viscoelásticas basándose en barridos de frecuencia, barrido de deformación o barrido de temperatura.

- Barrido de frecuencia: la frecuencia se programa para cambiar en pasos bajo una amplitud de deformación y condiciones de temperatura constantes.
- Barrido de deformación: la amplitud de deformación (usualmente de abaja a alta) está programada para cambiar en pasos bajo una frecuencia y condiciones de temperatura constantes. Este barrido empieza desde bajos hasta altos valores de amplitud, de esta manera reduce la descomposición de cualquier interacción entre carga-polímero o matriz de negro de humo.
- Barrido de temperatura: se programa la temperatura para aumentar o disminuir bajo condiciones constantes de amplitud de deformación y condiciones de frecuencia constantes.

Las pruebas se realizan modificando estos parámetros ya sea incrementándolos o disminuyéndolos dependiendo de los efectos que se quieran evaluar. De esta manera se miden las propiedades reológicas. Con frecuencia una respuesta elástica S' , G' o $\tan \delta$ se suele usar para monitorear la calidad del mezclado de un mezclador interno. Al tener un mayor historial de mezclado de un compuesto de caucho refleja una respuesta elástica de G' baja y una respuesta de $\tan \delta$ alta (ASTM 6204-19, 2019).

1.4 Reforzamiento de elastómeros con rellenos particulados

El uso de rellenos como aditivos en el caucho ha sido ampliamente estudiado en la década de los 60's y 70's, la principal razón fue el cambio dramático que brindaba al material en sus propiedades mecánicas, el refuerzo que brinda estos materiales es único y sin ellos no se podrían producir varios de los artículos que existen hoy en día y su estudio se lo sigue considerando como un misterio. Al mencionar 'reforzamiento', puede abarcar varios significados dependiendo el material al cual se aplique, por ejemplo, para plásticos el refuerzo resulta en un incremento en el módulo y la dureza ya que los rellenos reemplazan la parte del material por lo que el módulo aumenta, pero la deformación a la ruptura decae al mismo tiempo. Por otro lado, en los elastómeros el uso de rellenos reforzantes produce un incremento simultaneo en el módulo y en la deformación a la rotura ya que al reemplazar parte de la matriz deformable por un material sólido no se reduce la deformación (Donnet & Custodero, 2005).

1.4.1 Sílice

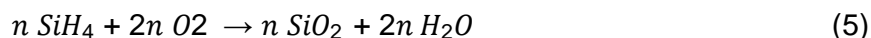
La sílice ha sido usada en las formulaciones de compuestos de caucho desde inicios del siglo 20, no ha sido considerado como un relleno de carácter reforzante ya que la mezclas con este compuesto presenta bajas propiedades mecánicas particularmente en la resistencia a la abrasión y módulo de rotura. Dos avances han transformado a la sílice en un producto que logra alcanzar todas las propiedades obtenidas con el negro de humo, incluyendo un descenso en las histéresis con mayor interés en la industria de producción de llantas. El primer avance se dio en la década de los 70's por Wolff, quien propuso un agente de acoplamiento de silano denominado TESPT, el segundo avance ocurrió en la década de los 90's con el patente de Rauline, en el cual se introdujo el uso de sílice precipitada en los elastómeros incluyendo las condiciones de mezclado para obtener el refuerzo requerido (Donnet & Custodero, 2005).

□ Sílice precipitada

Son las sílices que se usan en la mayoría de formulaciones, el proceso de obtención se basa en la preparación de un vidrio de sílice por fusión alcalina de arena pura y sal alcalina, posteriormente el vidrio se solubiliza en agua a altas temperaturas y ácido precipitado. Se obtiene una suspensión de sílice que es filtrada, lavada y finalmente secada (Donnet & Custodero, 2005).

□ Sílice pirogénica

Se obtienen a partir de oxido descomposición a altas temperaturas de silano (SiH_4) u otro precursor de hidruro como se muestra en la Ecuación 5.



Saliendo de un horno, las sílices pirogénicas son obtenidas en una forma esponjosa y debido a su alta temperatura de formación presentan una estabilidad morfológica alta y tiene en su composición muy pocos silanoles superficiales comparados con las sílices precipitadas (Donnet & Custodero, 2005).

1.4.2 Negro de humo

Es la segunda materia prima más importante después del caucho ya que brindan refuerzo al caucho. En los años 60's la interacción entre el negro de humo y los elastómeros era considerada como el resultado de un enlace químico entre las funciones de superficie ácida y las fracciones alcalinas del caucho natural. Muchos estudios han conducido al aumento de la actividad del negro de humo por oxidación superficial con oxígeno a altas temperaturas, peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono y ácido nítrico. En la década de los 80's, Danneberg propuso el mecanismo de deslizamiento molecular y post tratamientos para el injerto químico de cadenas poliméricas en negro de humo (Donnet & Custodero, 2005).

1.4.3 Propiedades de las cargas

Las cargas se pueden clasificar en reforzantes o activas y no reforzantes. Las activas son utilizadas para alcanzar propiedades particulares en el producto de caucho vulcanizado y las segundas para abaratar los compuestos. La actividad viene determinada por el tamaño de la partícula (entre menor sea el tamaño, mayor será la actividad), la forma geométrica o estructura de la partícula y la composición química. En general cuando se empelan cargas con mayor actividad los vulcanizados de compuestos de caucho resultan en un aumento de la dureza, resistencia a la tensión, desagarre y abrasión (Corral, 2004). Para caracterizar las cargas se empelan los siguientes métodos:

- Área superficial: Se determina por la adsorción de yodo o nitrógeno, para cargas no reforzantes se tienen valores de 0 a 10 m^2/g , para las cargas semireforzantes de 10 a 90 m^2/g y para las reforzantes se tienen valores entre 90 a 250 m^2/g . Esta propiedad es considerada la más importante ya que corresponde a toda la extensión de la interface de interacción entre el elastómero y la superficie del relleno (Corral, 2004).

- Tamaño de la partícula y estructura: Se lo deriva de una manera inexacta por medio de una determinación del área superficial. Para las partículas más pequeñas físicamente determinables, se pueden medir por medio de un microscopio electrónico. Para las partículas de sílice precipitadas, el diámetro de las partículas primarias va en un rango de 15 a 20 nm. Las partículas primarias al unirse forman agregados dando como resultado una estructura secundaria. La adsorción de líquidos permite dar una idea de la estructura de la carga y por consiguiente de su actividad. La adsorción de aceite di butil ftalato (DBP) es la más utilizada en los negros de humo principalmente los cuales se encuentran en un rango de 60 a 150 ml/100g, mientras que las sílices se encuentran entre 150 a 250 ml/g (Corral, 2004).
- Distribución del tamaño del agregado: Esta medición es raramente usada a pesar del gran interés en conocer el tamaño de los agregados, el cual influye directamente las distancias entre los objetos de refuerzo en la mezcla. Esta determinación es particularmente difícil de hacer (Corral, 2004).
- Tin strength o poder de pigmentación: Es una propiedad colorimétrica de los negros de humo, entre más finamente dividido se encuentre el negro de humo mayor será la pigmentación, es decir las estructuras menores tienen mayor poder de pigmentación (Corral, 2004).
- pH: El valor de pH en los compuestos de caucho afectan la cinética de vulcanización, los ingredientes ácidos retardan el proceso de vulcanización, mientras que los alcalinos lo aceleran. Es por esto la importancia de la determinación del pH de los negros de humo en una dispersión acuosa. Los negros de humo de horno son básicos, las sílices precipitadas son ligeramente ácidos o neutras y los silicatos sintéticos son alcalinos (Corral, 2004).
- Dureza del pellet: Es considerado un indicativo de posibles problemas de dispersión, cargas con alta dureza puede dar lugar a áreas en el compuesto que no tenga buena dispersión de las mismas y provocar problemas en el producto terminado (Corral, 2004).
- Densidad de las cargas: Las cargas con baja densidad necesitan mayor tiempo para la incorporación en la matriz de caucho durante el mezclado ya que las fuerzas de fricción son menores (Corral, 2004).

1.4.4 Dispersión de los rellenos

El paso inicial del mezclado de negro de humo implica la ruptura de los gránulos de negro de humo, por lo que se requiere gránulos suaves del relleno para una dispersión adecuada, de esta manera se tendrán fuerzas de corte bajas durante la adición del relleno en la operación de mezclado. Al continuar con el proceso de mezclado los fragmentos de los gránulos se rompen y

el polímero penetra los espacios entre los agregados de negro de humo, al llenar todos los espacios con el polímero se puede considerar al negro de humo como incorporado. Sin embargo, pequeños micro agregados de negro de humo pueden ser retenidos en el polímero, es por esto que se puede requerir un mezclado adicional para lograr un grado de dispersión deseado a través de la mezcla (Byers & Wagner, 1999). La caracterización de la dispersión es particularmente difícil debido a que se lleva a cabo en una gama muy amplia de escalas como aglomerados no dispersos microscópicos que son defectos que decaen la vida de los productos, las distancias nanoscópicas entre los agregados que tiene gran influencia en los niveles de reforzamiento, además que estas caracterizaciones se las realizan mediante un gran número de técnicas analíticas como ópticas, electrónicas, microscopía de fuerzas atómicas e incluso rayos X y difracción de neutrones. Adicionalmente, la dispersión de rellenos puede afectar a varias propiedades de los rellenos como resistencia, rebote, acumulación de calor, fatiga y agrietamiento de piezas, por otro lado, una baja calidad de dispersión puede provocar una procesabilidad deficiente, fallas en el producto y mayores costos de desechos. Un método eficiente para evaluar la eficiencia de la mezcla usa la medición del módulo elástico por deformación dinámica conocido como efecto Payne (Scacchi, 2022).

1.4.5 Efecto Payne

El Efecto Payne se puede definir como la disminución del módulo elástico (G') de un compuesto sin vulcanizar mientras se aumenta el porcentaje de deformación, después de la región visco elástica lineal. Al aumentar este porcentaje el módulo elástico disminuye. La disminución del módulo elástico se debe a interrupción de la red de aglomeración hasta un nuevo valor de meseta, en este punto la red de relleno se puede considerar como destruido, sin embargo, el cambio es reversible y el módulo original puede ser recuperado al dejar reposar la muestra en una condición sin deformación (Medalia & Kraus, 1994). El Efecto Payne mide la interacción entre el relleno (negro de humo y/o sílice) y el caucho de un compuesto. Por encima de cierta amplitud crítica el módulo elástico (G') disminuye rápidamente con el incremento de la amplitud. Este efecto depende del contenido de relleno del material y desaparece para compuestos sin relleno, el efecto Payne se puede interpretar como una ruptura dinámica de la red de relleno (Shamonin & Kramarenko, 2018). La cantidad de cargas usadas, evaluación del proceso de silanización, el tiempo de mezclado y dispersión de las cargas son los parámetros que afectan el comportamiento de la curva al evaluar el efecto Payne.

En la Figura 12 a), se puede ver que para compuestos no curados presenta un aumento en la pendiente al incrementar la concentración de carga, para compuestos formulados con sílice a los

cuales se les han añadido silano, la curva puede evaluar el efecto de hidrofobización como se muestra en la Figura 12 b), finalmente se puede estudiar el tiempo de mezclado como se muestra en la Figura 12 c). Al existir mayor dispersión de la carga, el valor de G' es más bajo que cuando se tiene menor dispersión. En el proceso de mezclado en mixer esto se traduce en que al obtener un valor de G' bajo significa que ese compuesto ha tenido un mayor tiempo de mezcla. Adicionalmente para evaluar la dispersión de las cargas se relaciona la diferencia entre el valor del módulo elástico G' a una baja deformación y el valor a alta deformación, una relación más alta indica una mejor dispersión.

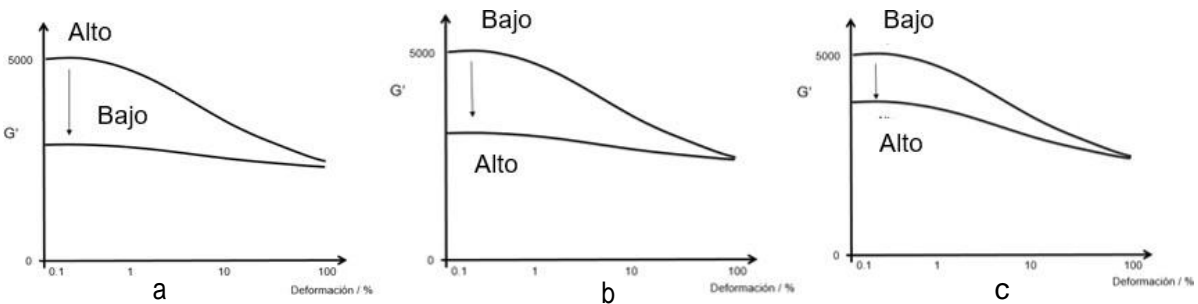


Figura 12. Distintos comportamientos de las curvas del efecto Payne. a) Cantidad de carga, b) Hidrofobización, c) Tiempo de mezclado.

Adicionalmente, el efecto Payne permite evaluar el grado de dispersión de las cargas y se mide como la diferencia entre el valor superior e inferior del módulo de almacenamiento como se muestra en la Figura 13. Un valor bajo del efecto Payne indica una mejor interacción Relleno-Polímero, mientras que un valor alto indica una mejor interacción Relleno-Relleno. Se desea una mejor interacción con el Relleno-Polímero para un procesamiento posterior consistente del compuesto de caucho. Las desviaciones más grandes del rango especificado pueden dar lugar a un aumento de los desechos del proceso y a un rendimiento inconsistente del producto.

La capacidad de medir la dispersión del relleno a través de la matriz polimérica, así como la medición de cualquier reacción que se produzca en el mezclador es esencial para el control de calidad. Sin una buena mezcla, las propiedades de los compuestos curados suelen ser inferiores e incluso pueden no cumplir las especificaciones del producto. Esta es la principal razón para establecer una prueba repetible y reproducible para medir la dispersión (ALPHATECHNOLOGIES, 2022).

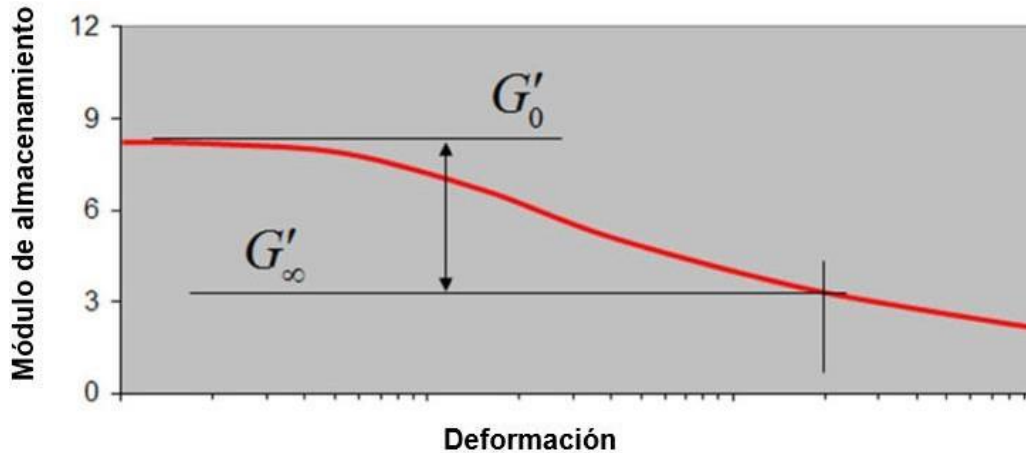


Figura 13. Valor superior e inferior del módulo elástico G' . En el gráfico se muestra el efecto Payne con el valor máximo del módulo elástico G'_0 y el valor mínimo G'_∞ , la diferencia entre estos valores es un indicador de la dispersión del relleno en la matriz polimérica. Adaptado de *Payne Effect*, por ALPHATECHNOLOGIES, 2022, <https://www.alpha-technologies.com/rheology-instruments/>.

1.5 Control estadístico mediante cartas de control

1.5.1 Característica de calidad

Se entiende por característica de calidad a la variable medible que se representará gráficamente en las cartas de control, en este caso la variable será la diferencia del módulo elástico $\Delta G'$ a 0.07% y 10% de deformación, de esta manera se pueden crear los límites de la carta de control en base al muestreo establecido. Si el $\Delta G'$ es mayor al valor de la curva patrón quiere decir que la dispersión de las cargas en la matriz de caucho no es eficiente y si el valor es menor puede significar un exceso de mezclado o falta de cargas reforzantes.

1.5.2 Cartas de control

Consiste en valores graficados en secuencia a lo largo del tiempo y en su estructura se incluye una línea central, un límite de control inferior (LCI) y un límite de control superior (LCS). La línea central representa un valor central de las mediciones características, por otro lado, los límites superior e inferior son fronteras utilizadas para separar e identificar puntos considerados fuera de lo común. Los límites de control superior e inferior de una gráfica de control se basan en el comportamiento real del proceso y no en el comportamiento deseado, es decir, los límites de control se desvinculan de cualquier especificación del proceso establecido (Triola F, 2009).

Para medir el efecto Payne como prueba de soporte en el laboratorio para evaluar la calidad de las mezclas, se pretende emplear cartas de control usando el software que se maneja en la empresa llamado "Enterprise", con la implementación de este método de control estadístico el laboratorio físico-químico estará en la capacidad de establecer si la variación de los resultados es aleatoria, es decir se debe por circunstancias al azar o variación asignable que son causas identificables. Las cartas de control son usadas para controlar las características importantes de datos a lo largo del tiempo, es decir se puede verificar si el proceso es estadísticamente estable, mediante gráficas en las que se presentan los valores a lo largo del tiempo.

1. Gráfica R (gráfica de rangos)

Este tipo de gráfica se utiliza para hacer un seguimiento de la variación en un proceso, la línea central denota la media de todos los rangos muestrales (es decir, la suma de los rangos muestrales dividida entre el número de muestras). La agrupación de los subgrupos y observaciones se muestran en la Tabla 2.

2. Gráfica \bar{x} (gráfica de medias)

Este tipo de gráfica se utiliza para llevar un control del centro de un proceso. La línea central denota la media de todas las medias muestrales adicionalmente, una línea de límite de control superior y otra inferior. Los datos obtenidos para la elaboración de las cartas de control se realizan en subgrupos y cada grupo tiene 4 observaciones como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo de agrupación de datos por subgrupos y observaciones

Orden de producción	$\Delta G'$ (KPa)			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
1	2339	2516	2451	2415
2	3055	2470	2582	1879
3	2828	2761	2356	2964
.
.
.
n	n	n	n	n

Observaciones

Subgrupos

Nota: Cada orden de producción representa los subgrupos y las 4 muestras representan las observaciones.

A partir de la elección del número de subgrupos y observaciones se recolectan los datos y posteriormente se usan las siguientes ecuaciones para obtener los valores estadísticos que permiten graficar los dos tipos de cartas de control de rangos usando las Ecuaciones 6, 7 y 8 y la de medias usando las Ecuaciones 9, 10 y 11.

Definiciones:

- Rango (R): Diferencia del valor máximo y mínimo de un conjunto de datos
- Media de los rangos muestrales (\bar{R}): la suma de los rangos muestrales dividido entre el número de muestras

1. Carta de control de rango

$$\text{Línea central: } \bar{R} = \text{media de todos los rangos muestrales} \tag{6}$$

$$\text{Límite de control superior (LCS): } D_4\bar{R} \tag{7}$$

$$\text{Límite de control inferior (LCI): } D_3\bar{R} \tag{8}$$

2. Carta de control de medias

$$\text{Línea central: } \bar{\bar{x}} = \text{media de todas las medias muestrales} \quad (9)$$

$$\text{Límite de control superior (LCS): } \bar{\bar{x}} + A_2\bar{R} \quad (10)$$

$$\text{Límite de control inferior (LCI): } \bar{\bar{x}} - A_2\bar{R} \quad (11)$$

Nota: Los valores de A^2 , D^3 y D^4 son 0.73, 0 y 2.28 respectivamente son constantes de una gráfica de control según el número de observaciones de un subgrupo.

1.5.3 Observaciones muestrales

Con el objetivo de que los subgrupos tengan una mínima variación entre sí, Shewart propone que el tamaño ideal de las observaciones es de 4. Mientras más grande es el tamaño de la muestra, más estrechos son los límites de control y más difícil resulta detectar pequeñas variaciones (Grant & Leavenworth, 1989).

1.5.4 Subgrupos

En cuanto al mínimo de subgrupos, se establece en base a la experiencia que el mínimo de subgrupos que se deben escoger son 25 sin embargo, se consideran las primeras mediciones como no representativas por lo que se tomarán 30 subgrupos (Grant & Leavenworth, 1989). Generalmente, 25 o más subgrupos conteniendo alrededor de 100 o más lecturas individuales ofrecen una buena prueba para estabilidad y, si es estable, buenos estimativos de la localización y dispersión del proceso. Este número de subgrupos asegura que el efecto de cualquier valor extremo en el rango o desviación estándar es minimizado. Adicionalmente, los subgrupos deben escogerse de manera tal que se pueda ver reflejado los cambios en el proceso como turnos de trabajo, operadores y tendencias de calentamiento. La mejor forma de escoger los subgrupos en la dinámica de trabajo de la fábrica será subgrupos en distintos días de producción variando los operadores.

1.5.5 Etapas de ajuste y control del proceso

El control estadístico mediante la aplicación de cartas de control empieza con la etapa de ajuste del proceso y la etapa de control. En la etapa de ajuste se toman muestras y se presentan en cartas de control para analizar detenidamente y evaluar si el proceso presenta únicamente causas aleatorias o causas asignables de variación. En el caso de que se presenten pocos puntos fuera de control, estos se investigan, se detectan y se eliminan para recalcular los límites con las mediciones restantes construyendo un nuevo gráfico de control.

En la segunda etapa de control del proceso se continúa con las observaciones y se presentan en el gráfico verificando que estén dentro de los límites y que no tengan patrones no aleatorios. De ser este el caso se toman los límites de control calculados como los verdaderos (Carro & Gonzáles, 2012)

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

2.1 Diseño metodológico

Con el objetivo de evaluar la calidad de la dispersión de cargas reforzantes en un compuesto primario de caucho se plantea un diseño metodológico de tipo mixto en el cual se incluye una parte cualitativa y otra cuantitativa. Se empieza por la selección de un compuesto primario de caucho al cual se denominará “MCP” por sus siglas “Mezcla de caucho primaria” seguido de la configuración del reómetro RPA para medir el efecto Payne y la viscosidad dinámica, posteriormente se seleccionan muestras a nivel de producción para encontrar las curvas patrón y las curvas experimentales de efecto Payne, después se inicia la recolección de muestras para aplicar el control estadístico mediante el uso de cartas de control, adicionalmente se hace una correlación de las curvas experimentales de efecto Payne con los resultados de viscosidad dinámica y finalmente se realiza una capacitación con la entrega de un instructivo realizado por el autor.

2.2 Selección del compuesto

El compuesto denominado “MCP” seleccionado es destinado a la rodadura de la llanta, es decir, a la parte que permanece en contacto con el piso, el historial de pruebas de viscosidad Mooney para este compuesto en específico muestra una variación considerable y es el compuesto de caucho con mayor demanda en la empresa, considerando que la dispersión de la carga está directamente relacionada con la resistencia a la abrasión del compuesto de caucho en la banda

de rodadura de la llanta, se considera importante evaluar la calidad de dispersión del negro de humo presente en su formulación mediante la prueba de efecto Payne.

El negro de humo presente en la formulación del compuesto seleccionado es el N-339 que se caracteriza por presentar bajo tamaño de partícula y alta estructura proporcionando al compuesto de caucho alta resistencia a la tensión y muy buenas propiedades de extrusión. Adicionalmente, según su nomenclatura presenta un área superficial de 96 m²/g considerada una carga reforzante (ASTM 1765-21, 2022).

2.3 Configuración del reómetro

El modelo de reómetro usado es “RPA 2000” de la marca Alpha Technologies como se muestra en la Figura 14. El equipo usa un software llamado “Enterprise” en el cual se configura un barrido de deformación para estudiar el efecto Payne y un barrido de frecuencia para estudiar la Viscosidad dinámica. El reómetro presenta las siguientes especificaciones técnicas:

- Temperatura: 40 °C a 230 °C, controlado con velocidad de calentamiento y enfriamiento de 1 °C/s
- Deformación: ±0.07% a ±1256% con incrementos de 0.14%
- Frecuencia: 0.03 Hz a 33 Hz con incrementos de 0.02 Hz
- Volumen de muestra: 4.5 cm³



Figura 14. Reómetro RPA 2000 de la marca Alpha Technologies.

2.3.1 Prueba de barrido de deformación (Efecto Payne)

Se aplicó la norma ASTM 8059-19 para evaluar la dispersión del negro de humo y sílice en el proceso de mezclado del caucho mediante el uso de un reómetro RPA. Este método está diseñado para medir el efecto Payne de los compuestos de caucho que contienen negro de humo o sílice con tamaño de partícula muy fino. En caso que las mezclas de caucho presenten una pobre dispersión de las cargas, la interacción partícula-partícula será más fuerte y el efecto Payne también será mayor. En este caso se debe añadir mayor cantidad de trabajo de mezclado al compuesto de caucho, de esta manera la dispersión de las cargas aumentará, se reducirá el efecto Payne y mejorará la consistencia entre lotes de producción.

Los pasos establecidos por la norma para realizar la prueba del efecto Payne son:

- La muestra debe estar entre 5 y 6 cm³, el volumen de la muestra debe exceder el volumen de la cavidad por una pequeña cantidad. Generalmente el volumen de la muestra debe ser de 110 a 130% del volumen de la cavidad de prueba. La masa de la muestra debe ser controlada dentro de ± 1 g para una mejor repetitividad.
- La muestra debe estar acondicionada a una temperatura de 23 ± 3 °C.

- Una muestra de caucho sin vulcanizar se coloca en una cavidad sellada que se mantiene a una elevada temperatura. Esta cavidad está formada por dos dados, uno de ellos está oscilando a través de una amplitud de oscilación. Esta acción produce una deformación torsional en la muestra de ensayo lo cual resulta en un torque sinusoidal que mide la calidad viscoelástica de la muestra. El efecto Payne es un fenómeno que depende de la deformación para cauchos con rellenos, en el cual el módulo elástico G' decrece cuando la amplitud de deformación incrementa.
- La muestra de caucho se sella en la cavidad bajo presión por exactamente 10 minutos a una baja frecuencia de oscilación de 0.07% como acondicionamiento, seguido de un aumento de la deformación a una temperatura de procesabilidad programada.
- La deformación está pre programada para iniciar a 0.07% y va aumentando en pasos bajo condiciones constantes de frecuencia y temperatura hasta alcanzar 300% de deformación a 1Hz.
- Finalmente se registran los resultados para ser interpretados en cartas de control.

Para evaluar el efecto Payne se realizó un barrido de deformación. Para esto la norma ASTM 8059-19 propone dos pasos cuyos parámetros se presentan en la Tabla 3

Tabla 3

Condiciones de prueba estándar usando un RPA.

Parámetros	Acondicionamiento	Barrido de deformación
Temperatura (°C)	70	70
Deformación (%)	0.07	0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 7.0, 10.0, 20.0, 50.0, 80.0, 100.0, 124, 300
Frecuencia (Hz)	0.1	1.0
Tiempo (min)	10	-

Nota: Estas condiciones de ensayo permiten medir el efecto Payne, el primer paso consiste en un acondicionamiento de la muestra por 10 minutos y el segundo paso consiste en un barrido de

deformación en el cual se medirá este efecto. Adaptado de “Measurement of Unvulcanized Dynamic Strain Softening (Payne Effect) Using Sealed Cavity Rotorless Shear Rheometers” (p.4), por ASTM 8059, 2019, ASTM.

2.3.2 Prueba de barrido de frecuencia (Viscosidad dinámica)

La programación de un barrido de frecuencia es considerado ideal para medir las propiedades viscoelásticas que son usadas para el control de calidad en el proceso de manufactura en la industria del caucho, para esto la norma ASTM 6204-19 propone 3 valores de frecuencia para el barrido a baja deformación (ASTM 6204-19, 2019). Sin embargo, la marca de reómetros “Alpha Technologies” propone una configuración similar basado en la norma ASTM 6204-19, con un barrido de frecuencia que ha sido expandido a 10 valores con 7% de deformación y a una temperatura constante de 100 °C como se muestra en la Tabla 4 (Dick, 2020).

Tabla 4

Condiciones de barrido de frecuencia a baja deformación

Parámetros	Barrido de frecuencia
Temperatura (°C)	100
Deformación (%)	7
Frecuencia (Hz)	0.03, 0.08, 0.16, 0.33, 0.83, 1.67, 3.33, 8.33, 16.67, 33.33

Nota: Estas condiciones para el barrido de frecuencia permiten registrar la viscosidad dinámica. Adaptado de *Polymer 1*, por ALPHATECHNOLOGIES, 2022, <https://www.alpha-technologies.com/rheology-instruments/>.

2.4 Obtención de curvas patrón y experimentales

Se seleccionaron lotes de producción con condiciones ideales de procesamiento para encontrar la curva patrón o curva ideal de dicho compuesto, esta curva sirvió de base para comparar como varía el módulo elástico G' cuando existen cambios en variables del proceso como cantidad de carga reforzante y tiempo de mezclado, estas curvas con los cambios mencionados se denominan curvas experimentales. Para comparar como afectan estas variables se realizaron lotes de dicho compuesto a nivel de producción variando la cantidad de negro de humo y seleccionando lotes de producción que hayan presentado distintos tiempos de mezclado con la finalidad de comparar estos resultados con la curva patrón.

2.4.1 Cantidad de carga reforzante (negro de humo N-339)

Originalmente la cantidad de carga reforzante en el compuesto “MCP” es de 80.5 phr, para encontrar las curvas experimentales variando este parámetro se hicieron lotes de producción cuyas formulaciones fueron modificadas variando la cantidad de carga a 84.5 y 76.5 phr, es decir ± 4 phr. Se escogió este rango ya que a nivel de producción es considerado una cifra ideal para evaluar el cambio en el nivel de dispersión, a rangos menores puede existir alta probabilidad de error en el pesado por la máquina y rangos superiores es improbable que la máquina pueda fallar en el proceso de pesado. Adicionalmente, los costos a nivel de producción son muy elevados y producir lotes solo para pruebas resulta en desperdicio excesivo de material, sin embargo, en el caso de disponer mezcladores internos de laboratorio que reproduzcan las condiciones de mezclado a escala de producción se puede realizar pruebas con rangos más pequeños de variación de carga reforzante.

2.4.2 Cantidad de tiempo de mezclado

El compuesto primario de caucho “MCP” presenta un tiempo de mezclado programado de 212 segundos, con el objetivo de encontrar la curva experimental modificando la variable de tiempo de mezclado a nivel de producción sin elaborar más lotes de producción que reflejan aumento excesivo de desperdicio, se consideró la posibilidad de tomar muestras de lotes que hayan presentado en su historial de mezclado aumento y disminución del tiempo de mezclado por causas especiales. Siguiendo esta propuesta se trabajó con lotes que presentaron tiempos de mezclado que oscilaron entre 174 y 230 segundos.

En la Tabla 5 se muestran los cambios realizados en las variables del proceso (cantidad de negro de humo y tiempo de mezclado) que afectan la calidad de dispersión del negro de humo en la matriz de caucho.

Tabla 5

Modificaciones realizadas en las variables del proceso a nivel de producción

-	Tiempo de mezclado (s)	Cantidad de carg (p)
Curva patrón	212	
Curva experimental 1	212	
Curva experimental 2		
Curva experime		

ex

Nota: Los datos presentados no son los verdaderos por confidencialidad con la empresa, sin embargo, reflejan el cambio en la respuesta de la prueba.

2.5 Muestreo para control estadístico mediante cartas de control

2.5.1 Tipo de producción

El método de producción consiste en mezclas consecutivas de caucho que siguen 4 etapas desde que se integran los ingredientes hasta que son almacenadas en plataformas como se muestra en la Figura 15. Cada orden de producción presenta varias plataformas, de las cuales se obtienen 4 submuestras de forma aleatoria, las mismas se sometieron a la prueba de efecto Payne, datos que se presentan en el Anexo A.

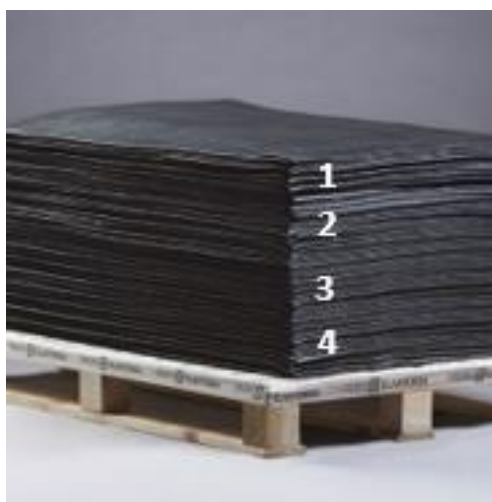


Figura 15. Almacenamiento de caucho en cada plataforma. Cada plataforma contiene varios batch laminados conjuntamente.

El proceso de mezclado y almacenado en plataformas sigue 4 etapas que se detallan a continuación y se presentan de forma gráfica en la Figura 16.

1. Integración de ingredientes previamente pesados en una cámara cerrada (mixer) con capacidad aproximada de 200 Kg por batch. La cámara consta de rotores con una configuración de ciclo de mezclado en el que se incluyen revoluciones por minuto, temperatura entre otros factores.
2. Una vez termina el ciclo de mezclado, la masa de caucho cae en un segundo mezclador conformado por dos rodillos paralelos en el cual se lamina el caucho. Las operaciones de mezcla son continuas, es decir, al mismo tiempo que el primer batch termina de ser laminado, otro batch de caucho cae a los rodillos y se junta con el batch anterior.
3. El caucho laminado pasa por una banda transportadora que enfría la mezcla por convección forzada al mismo tiempo que rocía una solución antiadherente para evitar que el caucho se pegue en el almacenamiento.
4. Los batches laminados y enfriados conjuntamente se almacenan en plataformas como se muestra en la Figura 15.

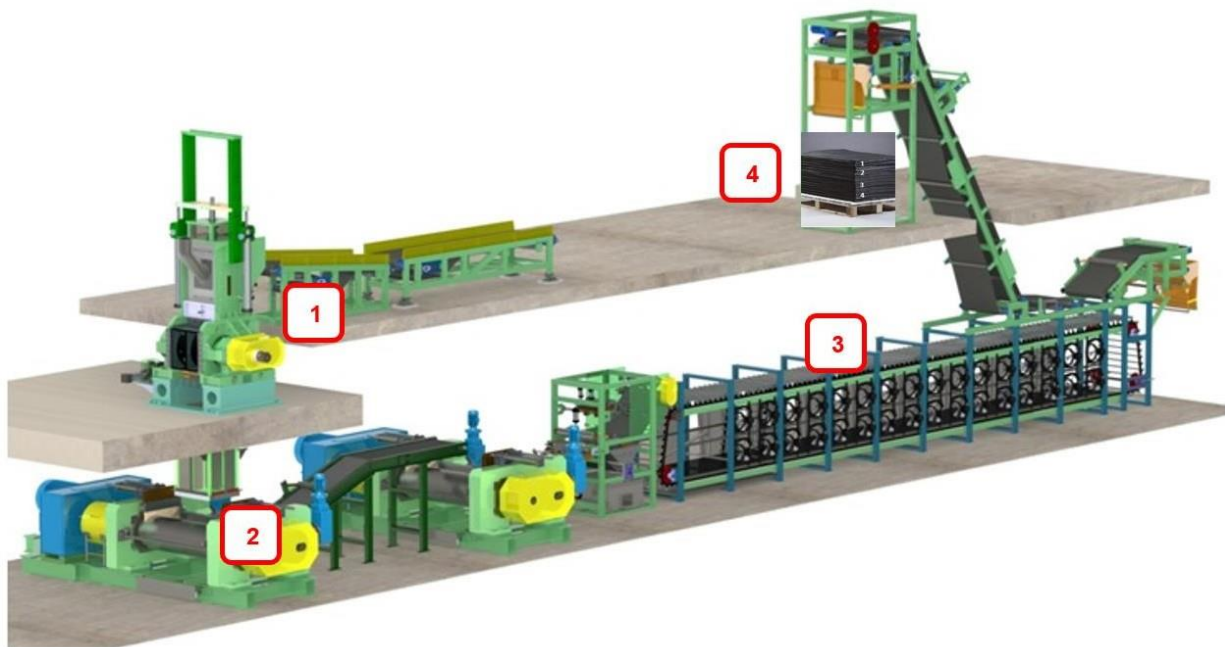


Figura 16. Proceso de mezclado de caucho por lotes. Cada batch de producción se junta con el siguiente de forma consecutiva mediante el proceso de laminado. Adaptado de *Mixing line*, por Warrior, 2015, <https://rubbermachineryworld.com/2015/03/02/single-stage-or-two-stage-mixing-machinery/>.

2.5.2 Método de muestreo

Según el método de producción se plantea un muestreo de 4 muestras (observaciones) por cada orden de producción (subgrupo), tomando un total de 30 subgrupos u ordenes de producción. Cada orden de producción se encuentra constituido por varios batches producidos de forma consecutiva, en este caso a cada orden de producción se considera un subgrupo ya que la prueba para evaluar la variable de calidad es considerada costosa y delicada por la complejidad del equipo considerando que es el único disponible y su mantenimiento es especializado. Adicionalmente, este tipo de muestreo permite tener un mayor alcance en un período de tiempo más prolongado en comparación de tomar a cada batch como un subgrupo cuyo muestreo no tendría un tiempo representativo, es decir, se podría completar el muestreo en dos días lo que implica no considerar la variación de operadores, turnos de producción, cambios de lotes en materia prima, entre otros.

A pesar de que varios esquemas existentes no restringen el tamaño de muestra a un valor determinado, se sabe que la elección del tamaño de muestra tiene un efecto en el desempeño de una carta de control (Ramírez-Méndez et al., 2017). Sin embargo, debido al costo, complejidad del equipo, tiempo de cada prueba y con el objetivo de obtener datos representativos en los que se incluyan las distintas variaciones que pueden influir en el proceso se considera levantar datos de 20 subgrupos de forma consecutiva para la etapa de ajuste del proceso y 10 datos adicionales para incluirlos en la etapa de control del proceso.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Configuración del equipo

La configuración del equipo se realizó en base a la norma ASTM 8059-19, cuyos parámetros se presentan en la Tabla 2. El ensayo se desarrolla en dos pasos, el primer paso consiste en el acondicionamiento de la muestra por 10 minutos y el segundo paso consiste en un barrido de deformación en el cual se medirá el efecto Payne. Esta configuración se realizó en el software “Enterprise” que maneja la empresa, el proceso detallado de toda la configuración de la prueba se muestra en un instructivo titulado “Prueba de efecto Payne en compuestos primarios de

caucho” documento que fue entregado oficialmente al laboratorio físico químico de la empresa cuya evidencia de entrega se muestra en el Anexo B.

3.2 Efecto de la cantidad de carga y tiempo de mezclado

La variación del módulo elástico G' en función de la deformación aplicada cuando se modifica la cantidad de carga reforzante (negro de humo) en condiciones de producción se muestra en la Figura 17. El aumento de la cantidad de carga a 80.5 phr provoca una mayor interacción relleno-relleno, la dispersión no es óptima en el caso del compuesto estudiado y no tendrá las propiedades finales deseadas, por otro lado, una disminución en la cantidad de carga a 76.5 phr provoca una disminución en el módulo elástico, esto se debe a que existe una mayor interacción caucho-caucho.

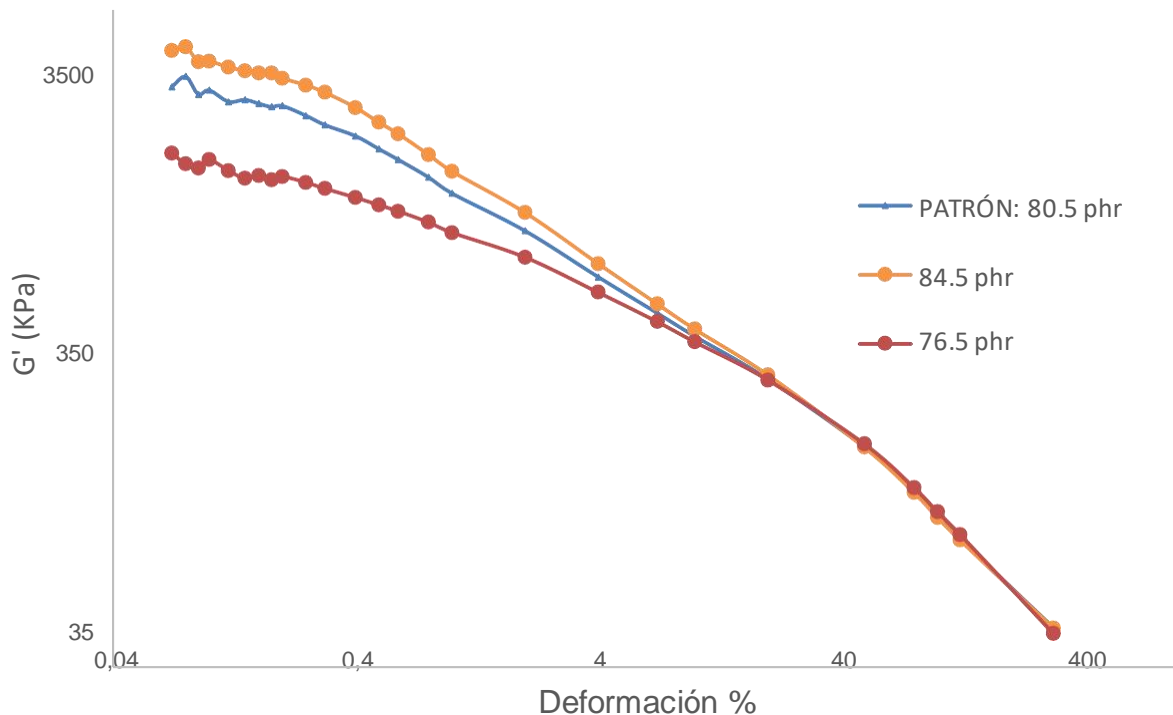


Figura 17. Módulo elástico G' vs deformación modificando la cantidad de negro de humo. La cantidad de negro de humo se refleja en el aumento o disminución del valor del módulo elástico a bajas deformaciones, el nivel de efecto Payne deseado dependerá del uso en neumático.

La variación en el tiempo de mezclado logra un ligero cambio en el valor del módulo elástico, con un comportamiento inverso a la cantidad de carga reforzante, es decir, a mayor tiempo de

mezclado se registra la disminución del módulo elástico mientras que a menor tiempo de mezclado se registra un aumento ligero en el módulo elástico como se muestra en la Figura 18. A mayor cantidad de historial de trabajo en este caso de mezclado, las cadenas del polímero se rompen, la viscosidad disminuye y se registra un menor valor del módulo elástico.

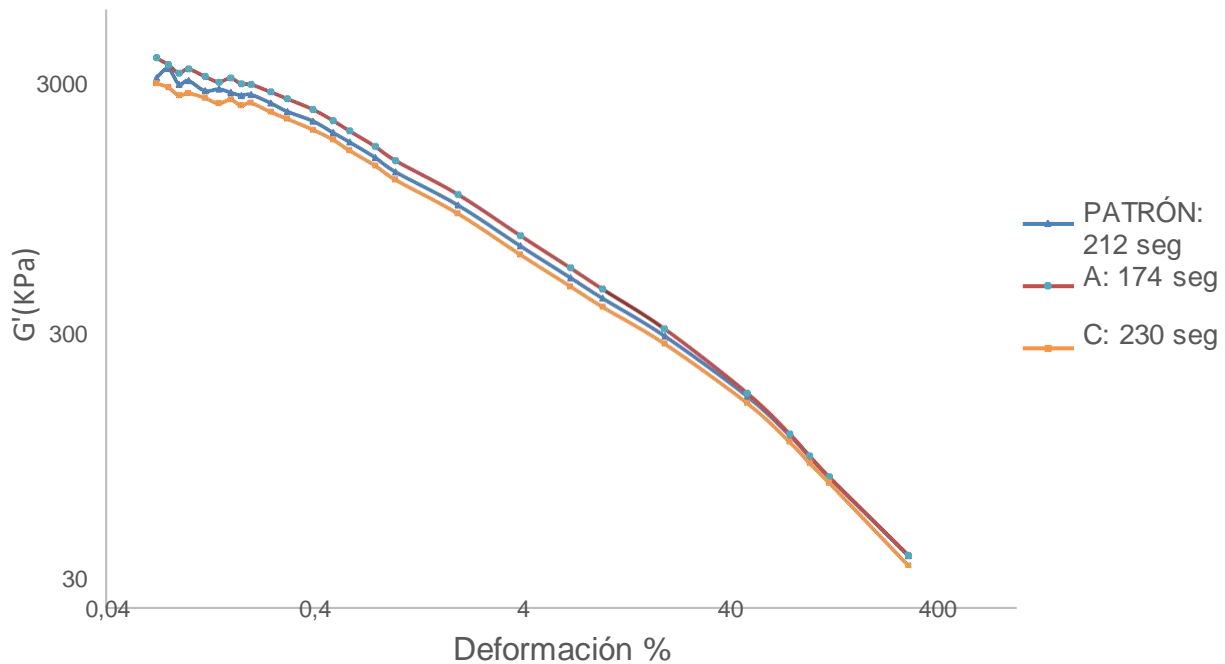


Figura 18. Módulo elástico G' vs deformación modificando el tiempo de mezclado. La cantidad del tiempo de mezclado se refleja en el aumento o disminución del valor del módulo elástico a bajas deformaciones.

En la Tabla 6 se muestra la diferencia del módulo elástico $\Delta G'$ a 0.07% y 10% de deformación de la curva patrón y de las curvas experimentales a las que se ha modificado la cantidad de carga reforzante y el tiempo de mezclado.

La variable de proceso que tiende a mostrar un cambio significativo en la respuesta del módulo elástico en función de la deformación es la variación de negro de humo. Como se muestra en la Figura 17 de la variación de la cantidad de negro de humo, el cambio de G' a bajas deformaciones es mayor que variar la cantidad en el tiempo de mezclado como se muestra en la Figura 18 con un pequeño cambio entre las curvas. Esto se comprueba en el cálculo de la característica de calidad, los valores de $\Delta G'$ de las curvas experimentales 1 y 2 que se presenta en la Tabla 6

muestran una mayor variación del valor de $\Delta G'$ de la curva a patrón, presentando una correlación fuertemente positiva como se muestra en la Figura 19, es decir, un crecimiento de la cantidad de negro de humo corresponde a un incremento en la diferencia de módulo elástico $\Delta G'$. Por otro lado, el valor de $\Delta G'$ de las curvas experimentales 3 y 4 presentan menor variación con respecto al valor de $\Delta G'$ de la curva a patrón, presentando una correlación fuertemente negativa como se muestra en la Figura 20, es decir, al aumentar el tiempo de mezclado se observa una tendencia a disminuir la diferencia de módulo elástico $\Delta G'$.

Tabla 6

Diferencia del módulo elástico $\Delta G'$ en las curva patrón y experimentales

-	Tiempo de mezclado (s)	Cantidad de carga (phr)	$\Delta G'$ (KPa)
Curva patrón	212	80,5	2798
Curva experimental 1	212	84,5	3849
Curva experimental 2	212	76,5	1502
Curva experimental 3	174	80,5	3388
Curva experimental 4	230	80,5	2677

Nota: En la tabla se presenta la variación de efecto Payne según la característica de calidad a evaluar $\Delta G'$.

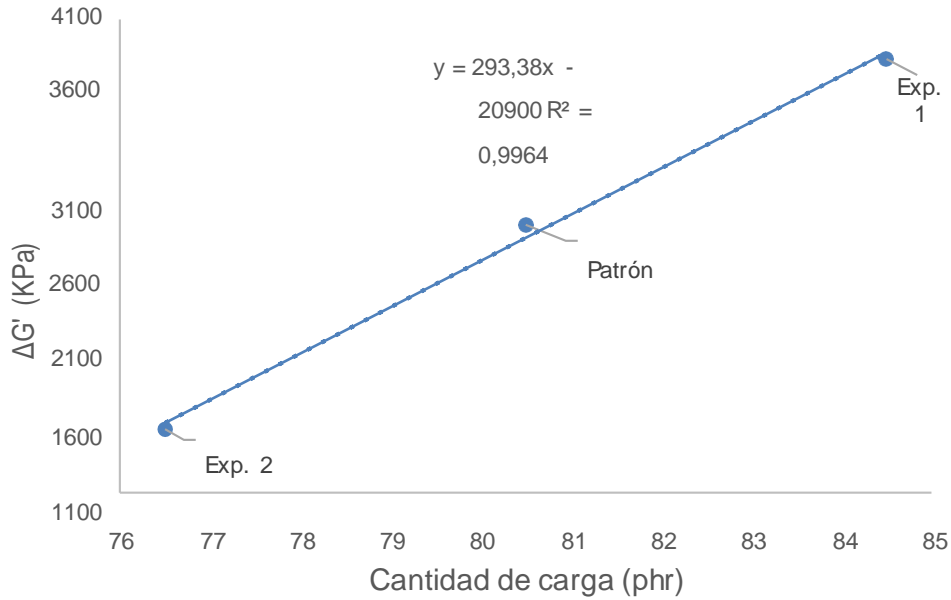


Figura 19. Diagrama de correlación del módulo elástico $\Delta G'$ en función de la cantidad de carga reforzante. Respuesta de correlación fuertemente positiva entre la cantidad de carga reforzante y la variación de $\Delta G'$ a 0.07% y 10% de deformación.

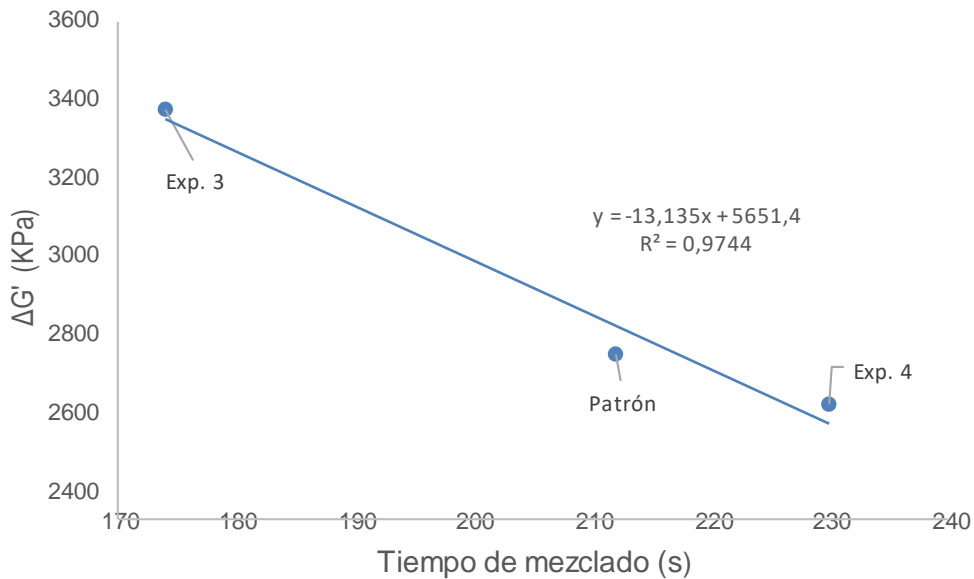


Figura 20. Diagrama de correlación del módulo elástico $\Delta G'$ en función de la cantidad de tiempo de mezclado. Respuesta de correlación fuertemente negativa entre el tiempo de mezclado y la variación de $\Delta G'$ a 0.07% y 10% de deformación.

Al destinar el compuesto de caucho “MCP” a una banda de rodadura del neumático, el efecto Payne puede ser o no deseado de acuerdo a la función que se desee que desempeñe. Por ejemplo, un alto efecto Payne es considerado ideal para aumentar la tracción lo que es deseado en neumáticos de Fórmula 1, por otro lado, para neumáticos de pasajeros es deseado una baja resistencia a la rodadura para que el consumo de combustible sea menor, cerca del 10% de combustible es desperdiciado debido a este efecto. Para obtener una baja consumo de combustible el efecto Payne debe ser bajo (Hanzlik, 2023).

3.3 Creación de los límites de control

3.3.1 Etapa de ajuste

En esta etapa se pretende determinar si el proceso se encuentra bajo control o si existe alguna causa especial que esté afectado el proceso. Los 20 primeros datos con los cuales se realizan los cálculos de los límites de control se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7

Datos de los 20 primeros subgrupos para obtener los límites de control

SUBGRUPO	$\Delta G'$ (KPa)					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	MEDIA	RANGO
1	2339,19	2496,36	2773,88	2455,30	2516,18	434,69
2	3055,59	2485,15	2509,21	2470,48	2630,11	585,11
3	2828,76	2882,78	2848,17	2904,19	2865,98	75,43
4	2540,31	2495,64	2761,43	2417,47	2553,71	343,96
5	3055,99	3051,99	2890,00	2495,34	2873,33	560,65
6	2451,83	2769,33	2495,34	3055,99	2693,12	604,16
7	2582,90	2329,64	2143,15	2497,45	2388,29	439,75
8	2582,90	2855,93	2743,25	2426,19	2652,07	429,74
9	3150,89	2806,90	3238,85	3283,23	3119,97	476,33
10	3212,94	2582,90	3124,31	3087,45	3001,90	630,04
11	2773,88	2445,67	2329,64	2890,00	2609,80	560,36
12	2949,06	2987,77	2537,97	2649,44	2781,06	449,80
13	2264,57	2670,55	2371,67	2745,57	2513,09	481,00
14	2890,00	2546,76	2542,48	2511,12	2622,59	378,88
15	2761,43	2773,88	2496,55	3388,99	2855,21	892,44
16	2143,15	2783,09	2445,67	2341,64	2428,39	639,94
17	2329,64	2890,00	2496,55	2329,64	2511,46	560,36
18	2498,24	2904,19	2769,33	2767,03	2734,70	405,95
19	2806,90	2537,97	2143,15	2582,90	2517,73	663,75
20	2616,48	2761,33	2259,66	2743,25	2595,18	501,67

Nota: Los datos representan la característica de calidad de 20 órdenes de producción (subgrupos) de forma consecutiva.

1. Rangos

En base a las Ecuaciones 6, 7 y 8 se calculan los límites de control, y la representación gráfica de la carta de control se presenta en la Figura 21.

Línea central: $\bar{R} = 505.7$

Límite superior de control (LSC): 1152.99

Límite inferior de control (LIC): 0

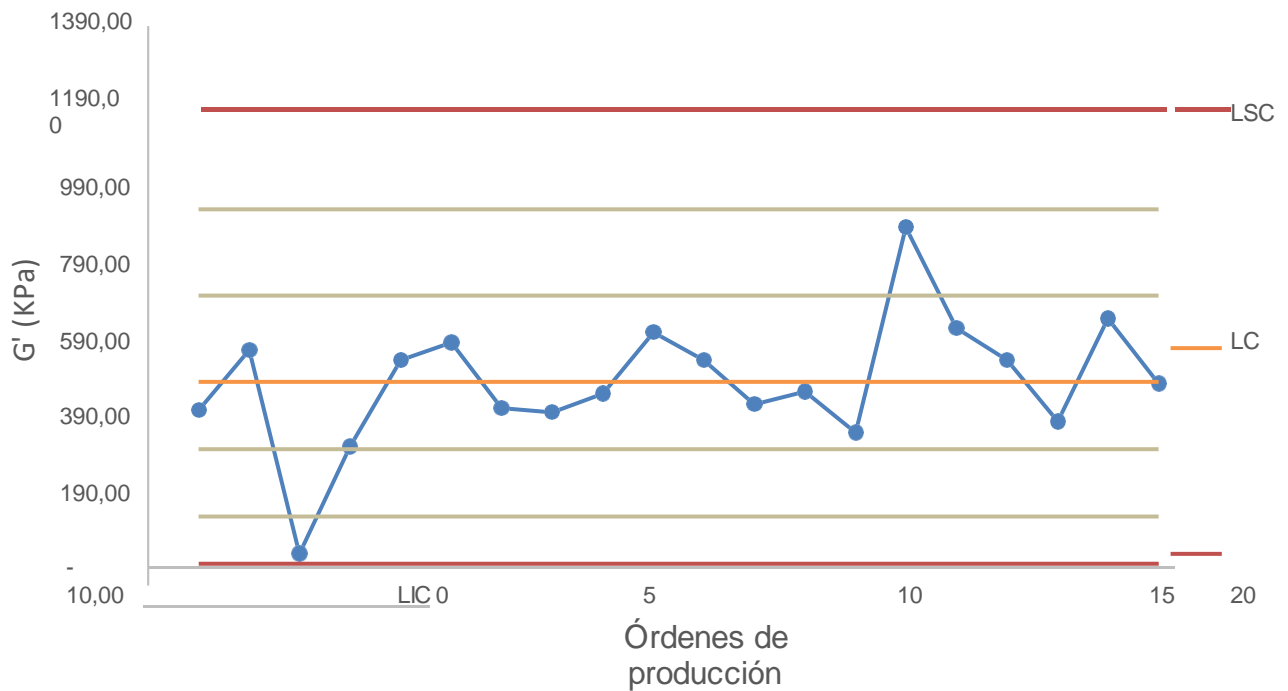


Figura 21. Carta de control de rangos de la etapa de ajuste. Se presentan los 20 primeros datos sin causas especiales o asignables.

2. Medias

En base a las Ecuaciones 9, 10 y 11 se calculan los límites de control, y la representación gráfica de la carta de control se presenta en la Figura 22.

Línea central: $\bar{x} = 2673.19$

Límite superior de control (LSC): 3042.35

Límite inferior de control (LIC): 2304.03

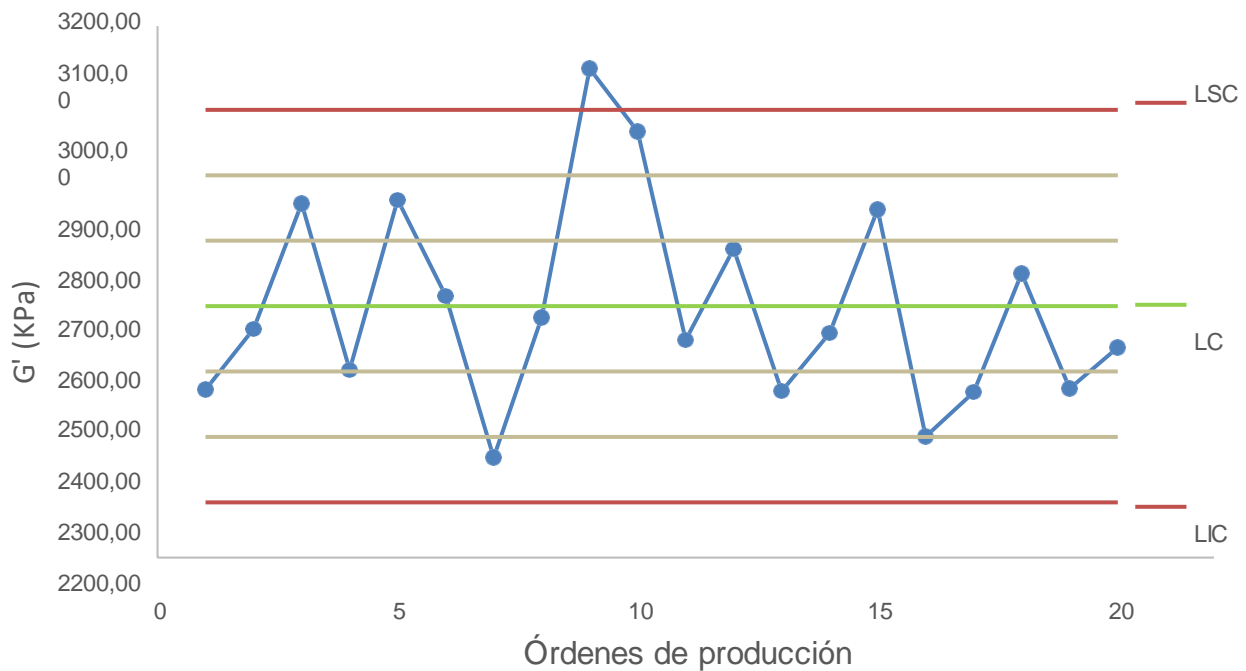


Figura 22. Carta de control de medias de la etapa de ajuste. Se presenta un subgrupo con causa especial ubicado por encima del límite superior que afecta en la etapa de ajuste del proceso.

En esta primera etapa de ajuste del proceso, en la carta de control de rangos solo muestra causas aleatorias, sin embargo, en la carta de control de medias se detecta un punto fuera de control, lo que corresponde a una causa especial o assignable la cual se debe detectar y eliminar. Se encontró que la causa especial se debe a varios batches en una orden de producción que presentaron un tiempo de mezclado de 174 segundos, menor a lo establecido en el ciclo de mezclado normal de 212 segundos. Esta diferencia de tiempo representa un ciclo de mezclado incompleto del 82% siendo un cambio significativo en la prueba de efecto Payne como se muestra en la Figura 12c. Este valor superior de $\Delta G'$ representa una mayor interacción relleno – relleno, lo cual es considerado indeseable para una buena integración del relleno con la matriz de caucho según el nivel de dispersión deseada en el compuesto “MPC” estudiado.

Una vez detectada la causa especial de variación, se elimina el subgrupo 9, se recalculan los límites de control y se presentan gráficamente solo los siguientes 10 subgrupos muestreados de forma consecutiva con un lapso de tiempo de muestreo entre las 20 primeras muestras. Esto debido a que en ese tiempo se realizó mantenimiento preventivo al mezclador. Los 10 siguientes

valores con los cuales se presentan gráficamente en las cartas de control se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Datos de todos los subgrupos para obtener los límites de control

SUBGRUPO	$\Delta G'$ (KPa)					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	MEDIA	RANGO
1	2339,19	2496,36	2773,88	2455,30	2516,18	434,69
2	3055,59	2485,15	2509,21	2470,48	2630,11	585,11
3	2828,76	2882,78	2848,17	2904,19	2865,98	75,43
4	2540,31	2495,64	2761,43	2417,47	2553,71	343,96
5	3055,99	3051,99	2890,00	2495,34	2873,33	560,65
6	2451,83	2769,33	2495,34	3055,99	2693,12	604,16
7	2582,90	2329,64	2143,15	2497,45	2388,29	439,75
8	2582,90	2855,93	2743,25	2426,19	2652,07	429,74
10	3212,94	2582,90	3124,31	3087,45	3001,90	630,04
11	2773,88	2445,67	2329,64	2890,00	2609,80	560,36
12	2949,06	2987,77	2537,97	2649,44	2781,06	449,80
13	2264,57	2670,55	2371,67	2745,57	2513,09	481,00
14	2890,00	2546,76	2542,48	2511,12	2622,59	378,88
15	2761,43	2773,88	2496,55	3388,99	2855,21	892,44
16	2143,15	2783,09	2445,67	2341,64	2428,39	639,94
17	2329,64	2890,00	2496,55	2329,64	2511,46	560,36
18	2498,24	2904,19	2769,33	2767,03	2734,70	405,95
19	2806,90	2537,97	2143,15	2582,90	2517,73	663,75
20	2616,48	2761,33	2259,66	2743,25	2595,18	501,67
21	2977,73	2769,33	3212,94	2457,01	2854,25	755,94
22	2572,06	2755,45	2723,92	2447,51	2624,73	307,94
23	2501,74	2435,60	2510,50	2781,09	2557,23	345,49
24	2761,43	2773,88	2496,55	3388,99	2855,21	892,44
25	3079,48	2516,60	2587,81	2516,18	2675,02	563,30
26	2695,28	2692,48	2626,31	2630,11	2661,05	68,97
27	2573,40	2672,81	2757,55	2865,98	2717,43	292,58
28	2793,86	2697,08	2675,39	2475,83	2660,54	318,03
29	2761,43	2773,88	2496,55	3388,99	2855,21	892,44
30	2668,99	2676,63	2838,47	2893,49	2769,39	224,50

Nota: Los datos representan la característica de calidad de todas las órdenes de producción (subgrupos), sin embargo, para el cálculo de los nuevos límites se utilizan los primeros 20 eliminando el subgrupo 9.

1. Rangos

En base a las Ecuaciones 6, 7 y 8 se calculan los límites de control, y la representación gráfica de la carta de control se presenta en la Figura 21.

Línea central: $\bar{R} = 507.24$

Límite superior de control (LSC): 1156.52

Límite inferior de control (LIC): 0

2. Medias

En base a las Ecuaciones 9, 10 y 11 se calculan los límites de control, y la representación gráfica de la carta de control se presenta en la Figura 22.

Línea central: $\bar{x} = 2649.68$

Límite superior de control (LSC): 3019.96

Límite inferior de control (LIC): 2279.38

3.3.2 Etapa de control

Las últimas 10 muestras se presentan de forma gráfica en la Figura 23 para la carta de rangos y en la Figura 24 para la carta de medias.

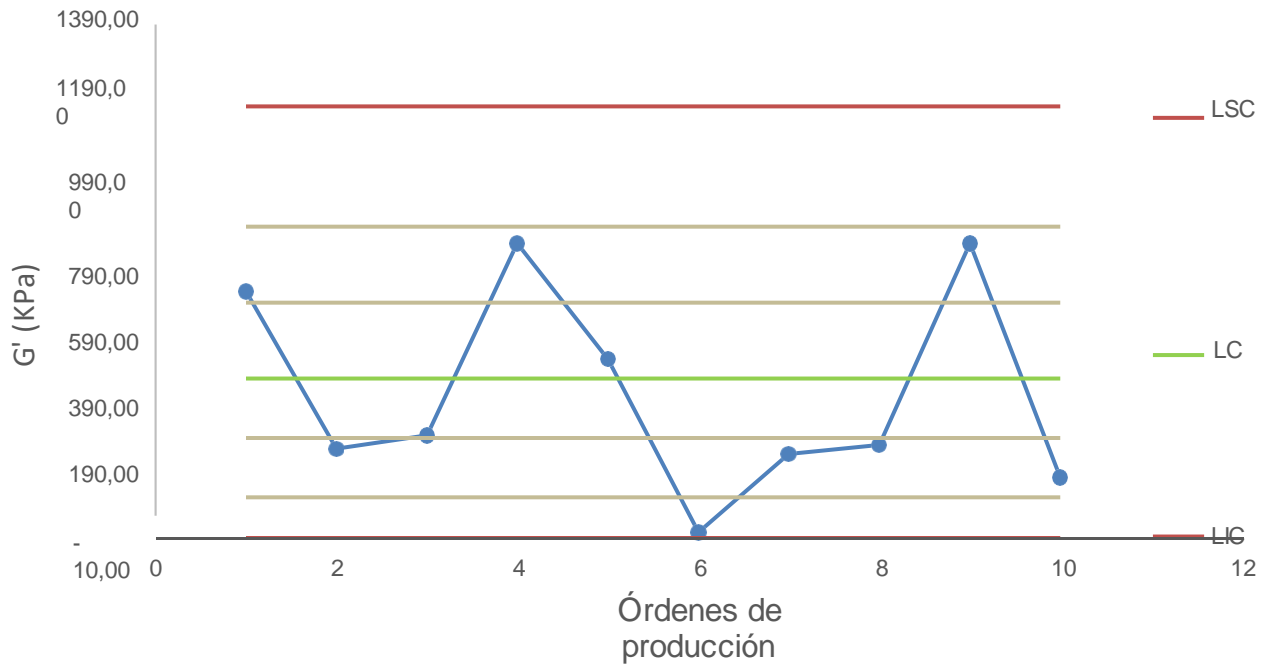


Figura 23. Carta de control de rangos de la etapa de control. Se presentan los datos de las últimas 10 muestras sin causas especiales.

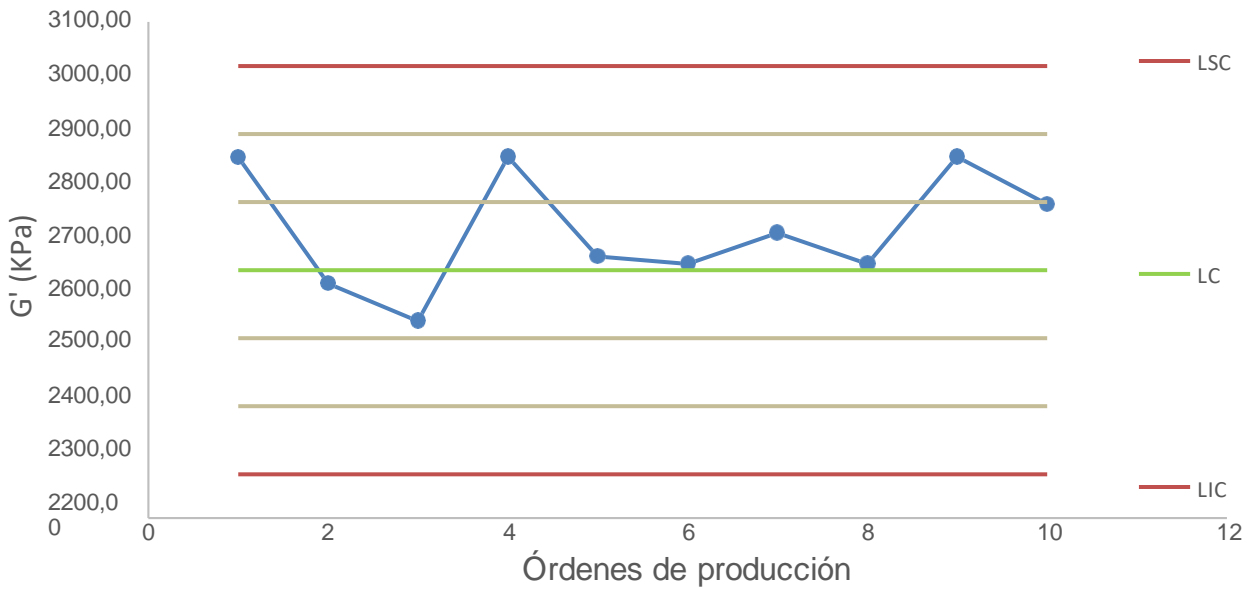


Figura 24. Carta de control de medias de la etapa de control. Se presentan los datos de las últimas 10 muestras sin causas especiales.

Las nuevas mediciones no presentan causas especiales en ninguna gráfica de control, esto comprueba que el mantenimiento realizado a la máquina entre la toma de muestras de los primeros 20 subgrupos y los últimos 10 subgrupos no tuvo ninguna influencia en la capacidad de dispersión por lo que se pueden considerar estos últimos límites calculados como los límites de control que se deben aplicar para llevar un control del proceso en la prueba de efecto Payne para el compuesto de caucho “MPC”.

En la Tabla 9 se muestran los límites de control calculados en cada etapa anteriormente descritas.

Tabla 9

Límites de control calculados

Nota: Límites de control calculados en la etapa de ajuste del proceso.

3.4 Correlación con viscosidad

3.4.1 Cantidad de carga reforzante

La presencia de relleno incrementa el comportamiento no newtoniano de los elastómeros, se debe principalmente a que al incrementar la cantidad de rellenos en el elastómero decrece el volumen de la fase deformable. En la etapa de mezclado el caucho con rellenos está sometido a fuerzas de corte, debido al bajo volumen deformable, la deformación actual y velocidad de deformación son mucho mayores que las mezclas sin rellenos. A velocidades de corte muy bajas, los compuestos de caucho con rellenos presentan un incremento adicional de la viscosidad. Este efecto es usualmente atribuido a la existencia de una red de relleno. La unión directa de objetos de refuerzo por cadenas adsorbidas implica un aumento de la fuerza a la rotura, esta influencia

se ve observada únicamente a deformaciones muy bajas debido a que un aumento muy pequeño de las distancias entre agregados implica inmediatamente una desorción de las cadenas elastoméricas (Donnet & Custodero, 2005). Este efecto de cambio en la viscosidad se comprueba en la Figura 25. A medida que se aumenta la cantidad de carga se registra un incremento en la viscosidad dinámica.

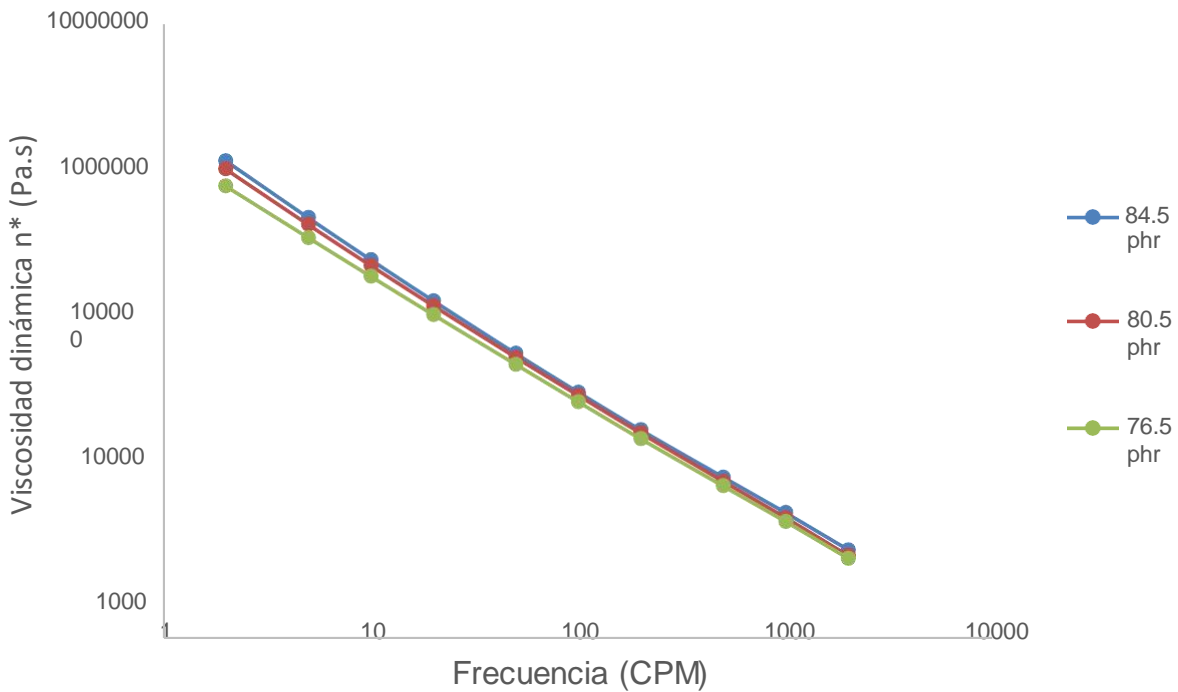


Figura 25. Viscosidad dinámica de compuestos de caucho con distintas cantidades de negro de humo.

Esto comprueba que al aplicar velocidades de corte (Frecuencia) muy bajas en compuestos de caucho con relleno, la viscosidad dinámica presenta un ligero aumento. Con esto se demuestra que la variación de la cantidad de carga reforzante aplicada en un compuesto de caucho influencia en la viscosidad del compuesto, sin embargo, una mejor apreciación de estos cambios se muestra bajo un barrido de deformación evaluando el efecto Payne.

3.4.2 Cantidad de mezclado

La viscosidad tiene relación con el peso molecular del compuesto de caucho, mientras mayor sea el trabajo de masticado del compuesto el peso molecular disminuye lo cual se traduce en un

descenso en la viscosidad como se muestra en la Figura 26. Esta prueba tiene el mismo efecto evaluando viscosidad Mooney o viscosidad dinámica.

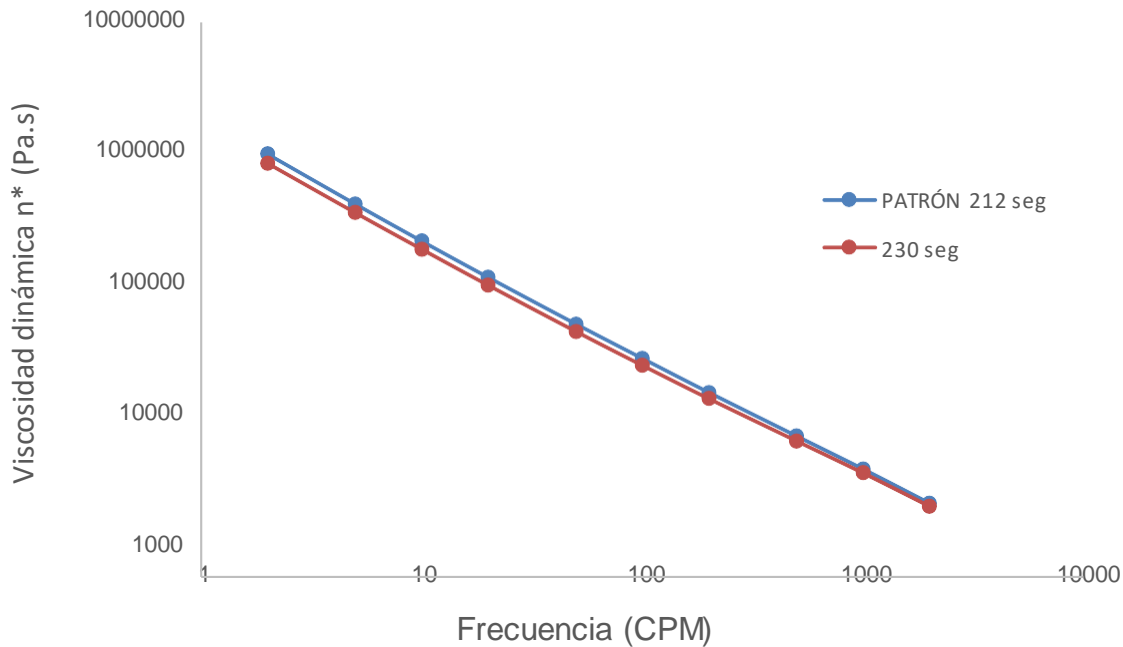


Figura 26. Viscosidad dinámica de compuestos de caucho con distintos tiempos de mezclado.

La prueba de viscosidad Mooney disminuye proporcionalmente con el tiempo de mezclado del caucho, en la Tabla 10 se presenta una comparación de viscosidad cero y viscosidad Mooney con relación al tiempo de mezclado.

Tabla 10

Tabla comparativa de la disminución de la viscosidad Mooney y viscosidad dinámica cero

Tiempo de mezclado (s)	Viscosidad Mooney (MU)	Viscosidad cero (Pa*s)
212	79,5	1117876
230	75,1	959026

Nota: El descenso de la viscosidad tiene relación con la disminución del peso molecular por acción del masticado del caucho.

Un estudio de la respuesta de la viscosidad Mooney con la cantidad de veces que el compuesto de caucho sufre un proceso de mezclado coincide con los resultados obtenidos en la Tabla 9, adicionalmente la viscosidad dinámica cero es influenciado por el peso molecular, es decir, a menor peso molecular por efectos de masticación menor será la viscosidad cero (Gao et al., 2015). A pesar que el viscosímetro Mooney ha sido la prueba más usada en la industria del caucho por varios años, y estandarizado por la norma ASTM D1646. Este método ha mostrado tener relación con el peso molecular promedio del caucho, pero es un pobre indicador de la distribución del peso molecular (MWD) (Dick, 2004). La repetibilidad y reproducibilidad de este método es mala debido a varios factores como el cambio de rotor que produce inestabilidad en la temperatura de la muestra y presenta un largo tiempo de prueba. A acuerdo a Rea (1983) “Se debe tener cuidado cuando el polímero tiene un peso molecular muy alto ya que no existe una relación simple entre su peso molecular y su viscosidad” (p. 74). Esta limitación se elimina al reemplazar esta prueba por la evaluación de viscosidad dinámica ya que a diferencia del viscosímetro Mooney que trabaja a una frecuencia constante, al hacer un barrido de frecuencia se puede evaluar la viscosidad cero (a baja frecuencia) o a varias frecuencias de interés dependiendo del tipo de trabajo al cual esté destinado el compuesto.

Según Dick (1999) en un estudio sobre el aseguramiento de la calidad del caucho natural usando un RPA presenta una correlación del 99% entre la prueba de viscosidad Mooney (ML1+4) con el módulo elástico G' (KPa) a 2.8% de deformación, siendo esta correlación una posibilidad viable para reemplazar el ensayo de viscosidad Mooney por la medición del módulo elástico G' a 2.8% en la misma prueba de efecto Payne.

3.5 Documentación y capacitación del proceso

Se realizó una charla informativa al personal del laboratorio cuya evidencia se presenta en el Anexo C, en la cual se explicó de forma general los resultados de la prueba de efecto Payne y viscosidad dinámica incluyendo los resultados obtenidos, la manera en la que se puede aplicar estas pruebas para estudiar la dispersión de cargas reforzantes en otros tipo de compuestos de caucho, pruebas adicionales de laboratorio que pueden optimizar el proceso productivo y solucionar problemas de producción y control de materia prima, la limitación que presenta la prueba de viscosidad Mooney y como se puede optimizar esta prueba reemplazando por la prueba de viscosidad dinámica usando el reómetro RPA. Adicionalmente, de manera detallada mediante un instructivo cuya evidencia de entrega se presenta en el Anexo B, se muestra los parámetros de la prueba de efecto Payne y configuración del equipo, la comparación de curvas

experimentales con la curva patrón, interpretación de resultados en las cartas de control, posibles comportamientos no aleatorios, metodología y frecuencia de muestreo.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

- Se configuró el equipo para evaluar el efecto Payne basándose en la norma ASTM 8059-19 usando un barrido de deformación para medir los cambios en el módulo elástico del compuesto en función de la calidad de dispersión del negro de humo en la matriz de caucho.
- Se evaluó la calidad de dispersión del negro de humo (N339) en un compuesto de caucho en la etapa primaria de mezclado mediante el estudio del efecto Payne usando un reómetro de corte sin rotor llamado RPA, determinando los límites de control para el control estadístico del proceso mediante el uso de cartas de control.
- Se determinó la curva patrón en condiciones ideales de procesamiento y fue comparada con curvas experimentales del compuesto, variando el tiempo de mezclado y la cantidad de negro de humo para determinar los cambios que presentan dichas modificaciones en el módulo elástico y la viscosidad dinámica del compuesto de caucho, demostrando que la variación de la cantidad de carga reforzante presenta mayor influencia en el cambio del módulo elástico G' .
- Se realizó la capacitación por parte del autor mediante una charla de carácter informativo sobre la prueba de efecto Payne y los alcances del reómetro RPA incluyendo un instructivo que contiene los parámetros de las pruebas utilizadas, los pasos para configurar el equipo en el software "Enterprise", la comparación de las curvas experimentales con la curva patrón, interpretación de los resultados obtenidos, los criterios para detectar posibles comportamientos no aleatorios del proceso, metodología y la frecuencia de muestreo para que la prueba pueda ser replicable en otro compuesto de caucho.

4.2 Recomendaciones

- En la obtención de curvas experimentales para que puedan ser comparables con la curva patrón se deben realizar ensayos en las condiciones reales del proceso, es decir a nivel de producción o con un mezclador de laboratorio que tenga la capacidad de replicar la condiciones a gran escala de forma exacta. Cada resultado que se obtengan de efecto Payne es completamente diferente en cada compuesto de caucho ya que cada formulación está

desarrollada para cumplir ciertas especificaciones puesto que las propiedades finales de cada compuesto en servicio son distintas.

- En el caso de que se modifique la formulación del compuesto de caucho o se cambie el tipo de materia prima, es necesario evaluar si estos cambios influyen en la dispersión del relleno en la matriz de caucho, de ser este el caso de deberá recalcular los límites de control empleando un nuevo muestreo.
- Se puede emplear la prueba de efecto Payne con el objetivo de alcanzar una calidad de dispersión semejante de un compuesto usando en distintos mezcladores. El módulo elástico en un barrido de deformación deberá tener el mismo comportamiento en todos los mezcladores, esta prueba facilita el ajuste del ciclo de mezclado para obtener una calidad de dispersión uniforme y con características integración del relleno similares.
- El RPA 2000 es un reómetro versátil que permite ampliar el intervalo de mediciones y es útil para evaluar de mejor manera las características del caucho como es el caso de viscosidad dinámica que puede ser medida en un amplio intervalo de frecuencia a diferencia del viscosímetro Mooney en el que su frecuencia de medición es única. En el caso del estudio de la viscosidad en compuestos de caucho es conveniente evaluar la viscosidad dinámica en las condiciones de proceso, es decir a la frecuencia y temperatura a la cual el material va a ser sometido en los distintos procesos como extrusión o calandrado, de esta manera se tiene un acercamiento exacto al valor real de la viscosidad descartando posibles valores erróneos al usar la prueba de viscosidad Mooney que presenta una frecuencia y temperatura predeterminada.
- Para reemplazar la prueba de viscosidad Mooney por las limitaciones que esta presenta se puede correlacionar los valores de viscosidad Mooney (M1+4) con los valores de G' (KPa) a 2.8% de deformación, de esta manera se pueden evaluar dos características de calidad en una misma prueba.
- A diferencia de los cauchos sintéticos, las características del caucho natural dependen de las condiciones ambientales del cultivo que son variables externas que no se pueden controlar para mantener uniformidad en las características del material. Un control estricto de la viscosidad de la materia prima es esencial para mantener uniformidad en la calidad de las mezclas, para cubrir este requerimiento se puede emplear la norma ASTM 7050 usando el reómetro RPA para clasificar el caucho natural e identificar el uso ideal que se le puede dar a cada lote de caucho.

Referencias

- ALPHATECHNOLOGIES. (2022, marzo 4). *Control de calidad del caucho mediante el efecto Payne—Alpha Technologies | Rheologists and Engineers*. <https://www.alpha-technologies.com/es/una-prueba-mas-rapida-para-los-indicadores-clave-del-rendimiento-de-los-neumaticos/>
- ASTM 1765-21. (2022, diciembre 30). *Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products*. <https://www.astm.org/d1765-21.html>
- ASTM 6204-19. (2019). *Standard Test Method for Rubber—Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers*. <https://www.astm.org/d6204-19a.html>
- ASTM 8059-19. (2019). *Standard Test Method for Rubber Compounds—Measurement of Unvulcanized Dynamic Strain Softening (Payne Effect) Using Sealed Cavity Rotorless Shear Rheometers*. <https://www.astm.org/d8059-19.html>
- ASTM D5289-19. (2019, noviembre 26). *Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters*. <https://www.astm.org/d5289-19a.html>
- Byers, J. T., & Wagner, M. P. (1999). Fillers. En M. Morton (Ed.), *Rubber Technology* (pp. 59-104). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2925-3_3
- Carro, R., & Gonzáles, D. (2012). *Control estadístico de procesos SPC*. <http://nulan.mdp.edu.ar/id/eprint/1617/>
- CHENGBEN. (s. f.). *Amasadora de caucho | Mezclador Banbury | CB*. Recuperado 6 de febrero de 2023, de <http://footwear-machine.com/1-3-rubber-internal-mixer-banbury-mixer.html>
- Corral, C. (2004). *Formulación y vulcanización*.
- Dick, J. S. (2004). *Ten ways to improve test productivity and reduce testing costs*. <https://rubberworld.com/>
- Dick, J. S. (2020). *RPA rubber testing by the numbers—The ASTM numbers*. <https://s3-prod.rubbernews.com/2020-02/RPN%2002-24-20%20Tech%20Notebook.pdf>
- Dick, J. S. (2003). *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*. <https://www.astm.org/mnl39-eb.html>
- Dick, J. S., Harmon, C., & Vare, A. (1999). Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyzer. *Polymer Testing*, 18(5), 327-362. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(98\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(98)00026-9)
- Donnet, J.-B., & Custodero, E. (2005a). 8—Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. En J. E. Mark, B. Erman, & F. R. Eirich (Eds.), *Science and Technology of Rubber (Third*

- Edition*) (pp. 367-400). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012464786-2/50011-0>
- Donnet, J.-B., & Custodero, E. (2005b). 8—Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. En J. E. Mark, B. Erman, & F. R. Eirich (Eds.), *Science and Technology of Rubber (Third Edition)* (pp. 367-400). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012464786-2/50011-0>
- Friedenthal, E. (2010). *Visión moderna de la industria del caucho*.
- Gao, T., Xie, R., Zhang, L., Gui, H., & Huang, M. (2015). Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber. *International Journal of Polymer Science*, 2015, e517260. <https://doi.org/10.1155/2015/517260>
- Goodyear Footwear. (2018, febrero 23). *Historia*. Spanish | Goodyear Footwear; Spanish | Goodyear Footwear. <https://goodyearfootwear.com/es/historia/>
- Grant, E. L., & Leavenworth, R. S. (1989). *Control estadístico de calidad*. CONTINENTAL, S.A. DE C.V MEXICO. <https://www.urbe.edu/UDWLibrary/InfoBook.do?id=6261>
- Hanzlik, R. (2023, abril 6). *RPA Strain Jump Experiments: Filler Networking Insights into Raw Material Effects in Rubber Compounds*. <https://meetinglab.zoho.com/meeting/videoopr?recordingId=abdb3f9d6a9ba8ed4110aef9dd5a8cd80df79c56b59cbaa8695ec913d27ea4ee>
- Malvern Instruments. (2016). *A Basic Introduction to Rheology*. <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/viscosizer-td>
- Medalia, A. I., & Kraus, G. (1994). 8—Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. En J. E. Mark, B. Erman, & F. R. Eirich (Eds.), *Science and Technology of Rubber (Second Edition)* (pp. 387-418). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-051667-7.50013-5>
- Montero, R., & Martín, F. (2017). *Análisis experimental y numérico del comportamiento viscoelástico del caucho de silicón pe-21 por medio del modelo generalizado de maxwell*. <https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/21749>
- Ramírez-Méndez, E., Cantú-Sifuentes, M., Ramírez-Méndez, E., & Cantú-Sifuentes, M. (2017). Carta de control para procesos multinomiales: Estudio de desempeño. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 18(1), 67-74.
- Ramperti, A. (2014). *RPA*. 1(4), 47.
- Rea, V. (1983). *ESTUDIO TÉCNICO DEL CONTROL DE PRUEBAS FÍSICAS EFECTUADAS A LAS MEZCLAS DE COMPUESTOS, USADOS EN LA INDUSTRIA LLANTERA* [Instituto Politécnico Nacional]. <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/16396/25-1-8867.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Rodgers, B. (2021). *Tire Engineering*. <https://doi.org/10.1201/9781003022961>
- Rodgers, B., & Waddell, W. (2005). 14—Tire Engineering. En J. E. Mark, B. Erman, & F. R. Eirich (Eds.), *Science and Technology of Rubber (Third Edition)* (pp. 619-ll). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012464786-2/50017-1>
- Scacchi, M. (2022, noviembre 11). *Part 1: FT Rheology via Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) – a five part series - Alpha Technologies | Rheologists and Engineers*. <https://www.alpha-technologies.com/blog/part-1-ft-rheology-via-large-amplitude-oscillatory-shear-laos-a-five-part-series/>
- Shamonin, M., & Kramarenko, E. Yu. (2018). Chapter 7—Highly Responsive Magnetoactive Elastomers. En N. Domracheva, M. Caporali, & E. Rentschler (Eds.), *Novel Magnetic Nanostructures* (pp. 221-245). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813594-5.00007-2>
- Sidhrdhan, S., M.G, T., J, A., & S, T. (2016). *General introduction to rubber compounding*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081004098000012>
- Stephens, H. L. (1999). The Compounding and Vulcanization of Rubber. En M. Morton (Ed.), *Rubber Technology* (pp. 20-58). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2925-3_2
- TA Instruments. (2023). *Viscosidad de Mooney—TA Instruments*. <https://www.tainstruments.com/t/caucho/mooney-viscosity/?lang=es>
- Triola F, M. (2009). *Estadística* (Décima).
- Warrier, P. (2015, marzo 2). Single-Stage or Two-Stage Mixing? *Rubber & Tyre Machinery World*. <https://rubbermachineryworld.com/2015/03/02/single-stage-or-two-stage-mixing-machinery/>
- Yepes, W. U., Restrepo, S. M. V., Vásquez, D. H. G., & Correa, J. C. P. (2017). Efecto del sistema de vulcanización en la red entrecruzada y en la reacción química de vulcanización del caucho natural. *Revista EIA*, 14(28), Article 28. <https://doi.org/10.24050/reia.v14i28.1144>

Anexos

Anexo A. Datos de la prueba de efecto Payne

ORDEN DE PRODUCCIÓN (Subgrupos)	1				2				3				4				5			
MUESTRAS (Observaciones)	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Deformación (%)	G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)			
0,07 (G' MAX)	2749,33	2902,01	3207,75	2886,02	3554,91	2951,65	2998,40	2921,57	3273,01	3317,18	3311,30	3381,97	2992,65	2932,50	3191,79	2858,69	3552,91	3550,71	3316,88	2934,60
0,08	3002,32	3093,82	3156,71	3298,89	3798,92	3416,46	3044,26	3152,88	3082,54	3326,41	3487,56	3610,62	3262,61	3034,69	3359,04	3405,52	3796,92	3798,72	3314,60	3036,79
0,09	2670,28	2709,87	2774,76	2698,15	3141,13	2936,19	2901,52	2937,86	2837,47	3080,98	3022,73	3259,06	2952,56	2946,18	2812,21	2796,26	3139,13	3140,93	2722,93	2948,28
0,1	2905,89	2776,96	2895,81	2950,21	3406,59	2875,36	2845,93	3067,05	3161,74	3206,07	3256,43	3326,95	3117,42	3095,26	3018,70	3030,79	3404,59	3406,39	3025,92	3097,36
0,12	2698,09	2668,32	2749,13	2815,75	3196,54	2890,89	2900,81	2855,45	2997,21	3046,83	3011,38	3093,61	3048,25	2892,30	2862,54	2837,02	3194,54	3196,34	2864,98	2894,40
0,14	2684,23	2504,82	2598,11	2686,62	3235,81	2757,19	2867,22	2738,05	2876,80	2888,76	2907,90	2977,27	2826,56	2808,62	2705,75	2755,99	3233,81	3235,61	2700,44	2810,72
0,16	2664,03	2548,55	2699,02	2697,93	3175,47	2829,16	2888,21	2776,67	2995,39	2930,86	2962,58	2996,48	2899,15	2839,00	2788,70	2874,00	3173,47	3175,27	2707,62	2841,10
0,18	2534,51	2416,29	2499,64	2580,90	3037,19	2691,00	2742,04	2645,08	2775,21	2793,93	2819,44	2907,90	2759,90	2698,66	2623,81	2642,53	3035,19	3036,99	2602,16	2700,76
0,2	2515,97	2500,44	2607,28	2671,87	3104,39	2713,40	2744,08	2677,47	2820,41	2825,88	2854,00	2974,09	2817,00	2813,81	2665,49	2761,18	3102,39	3104,19	2642,01	2815,91
0,25	2339,19	2337,74	2384,27	2456,93	2855,31	2519,69	2558,51	2508,52	2621,11	2626,31	2644,83	2791,97	2603,37	2562,88	2498,71	2556,22	2853,31	2855,11	2492,96	2564,98
0,3	2210,85	2156,86	2228,35	2294,31	2691,26	2380,22	2443,68	2343,17	2452,69	2448,21	2491,77	2554,48	2411,55	2415,28	2325,57	2368,78	2689,26	2691,06	2297,63	2417,38
0,4	2013,37	1967,80	2049,35	2095,62	2423,95	2167,97	2238,13	2130,83	2215,34	2211,68	2275,54	2334,66	2199,30	2151,18	2065,64	2136,51	2421,95	2423,75	2086,50	2153,58
0,5	1814,27	1782,49	1864,86	1893,83	2208,79	1982,83	2053,31	1962,40	2011,78	2022,38	2051,49	2128,16	2000,98	1964,24	1894,37	1941,72	2206,79	2208,59	1897,39	1966,64
0,6	1655,35	1625,25	1708,01	1739,08	2026,99	1823,74	1880,00	1787,05	1848,03	1823,16	1874,07	1950,95	1825,24	1776,44	1706,08	1752,24	2024,99	2026,79	1717,80	1778,84
0,8	1446,75	1424,44	1487,98	1504,91	1760,56	1593,94	1644,10	1553,93	1599,70	1586,71	1636,04	1704,32	1585,82	1547,43	1490,29	1546,90	1758,56	1760,36	1502,11	1549,83
1	1271,89	1253,88	1322,79	1334,20	1562,98	1422,17	1472,61	1381,77	1409,03	1400,86	1448,68	1508,42	1398,48	1364,14	1312,10	1352,41	1560,98	1562,78	1315,33	1366,54
2	939,26	933,59	985,65	995,62	1164,16	1067,32	1109,76	1032,56	1038,63	1024,70	1072,98	1118,38	1037,43	1009,40	973,23	1002,98	1162,16	1163,96	980,12	1011,80
4	652,39	646,43	688,17	690,46	807,89	745,69	780,32	718,82	715,09	701,14	742,67	772,97	721,82	699,16	678,18	700,60	805,49	807,29	682,00	701,56
7	491,42	486,93	520,61	518,19	602,63	561,21	588,34	541,89	535,50	523,79	557,36	577,27	543,85	525,54	514,44	529,06	600,23	602,03	512,86	527,94
10 (G' MIN)	410,14	405,65	433,87	430,72	499,32	466,50	489,19	451,09	444,25	434,40	463,13	477,78	452,34	436,86	430,36	441,22	496,92	498,72	426,88	439,26
20	296,25	291,73	311,59	307,98	351,48	332,42	347,08	322,45	317,81	310,53	330,62	338,11	321,97	310,24	310,94	316,70	349,08	350,88	305,13	312,64
50	175,55	172,17	182,14	179,74	200,03	193,32	200,18	188,50	185,87	182,29	192,50	195,23	187,17	180,50	183,20	186,03	197,63	199,43	177,27	182,90
80	125,03	123,08	128,93	126,95	141,10	136,36	140,86	133,71	131,57	129,47	136,31	137,94	132,49	128,68	130,27	132,22	138,70	140,50	123,57	131,08
100	103,38	102,17	106,56	104,65	117,37	112,34	116,03	110,50	108,73	107,19	112,72	114,30	109,91	107,00	108,03	109,82	114,97	116,77	100,95	109,40
124	86,81	85,85	89,59	88,17	99,51	94,39	96,06	92,24	90,90	90,23	94,41	96,22	92,82	90,37	90,90	93,01	97,11	98,91	83,64	92,77
300	43,06	42,38	44,09	43,36	51,93	44,73	46,25	44,95	44,90	44,53	46,59	46,16	46,20	45,59	45,35	46,12	49,53	51,33	37,72	47,99

ORDEN DE PRODUCCIÓN (Subgrupos)	6				7				8				9				10			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
MUESTRAS (Observaciones)	G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)			
Deformación (%)	G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)			
0,07 (G' MAX)	2899,69	3255,59	2932,10	3555,91	3031,57	2776,67	2566,16	2940,60	3030,47	3328,97	3185,42	2886,03	3609,70	3265,16	3724,55	3785,16	3705,42	3029,27	3544,09	3549,09
0,08	3277,01	3168,18	3034,29	3799,92	3282,48	2941,08	2654,33	3042,79	3281,38	3242,19	2915,08	2888,76	3785,62	3318,03	3791,09	3709,06	3739,13	3280,18	3348,58	3353,58
0,09	2894,59	2848,89	2945,78	3142,13	2882,94	2776,43	2608,36	2954,28	2881,84	3004,43	2884,60	2872,95	3302,34	2718,05	3131,19	3280,70	3085,50	2880,64	2927,39	2932,39
0,1	2974,38	3071,08	3094,86	3407,59	2988,48	2837,40	2734,65	3103,36	2987,38	3127,49	3010,64	3028,77	3365,23	2962,29	3407,54	3425,67	3359,18	2986,18	3243,37	3248,37
0,12	2869,62	2933,42	2891,90	3197,54	2767,56	2685,34	2516,65	2900,40	2766,46	2885,21	2764,72	2787,40	3232,56	2834,19	3209,87	3252,41	3250,98	2765,26	2857,88	3035,49
0,14	2700,97	2767,95	2808,22	3236,81	2663,89	2599,31	2428,28	2816,72	2662,79	2778,72	2673,46	2689,01	3053,83	2689,01	3019,14	3046,65	3039,47	2661,59	2693,34	2889,96
0,16	2801,82	2826,97	2838,60	3176,47	2714,33	2571,70	2482,51	2847,10	2713,23	2811,66	2768,31	2777,31	3094,91	2785,42	3168,19	3169,28	3140,85	2712,03	2700,52	2983,36
0,18	2668,04	2722,47	2698,26	3038,19	2588,94	2513,25	2329,64	2706,76	2587,84	2661,24	2521,83	2572,58	2987,01	2594,90	2976,80	2975,95	2964,89	2586,64	2595,06	2773,51
0,2	2721,31	2782,71	2813,41	3105,39	2642,32	2585,76	2423,89	2821,91	2641,22	2765,96	2652,73	2679,05	3049,85	2721,31	3038,68	3021,94	3061,81	2640,02	2634,91	2841,50
0,25	2499,09	2478,80	2562,48	2856,31	2471,91	2356,76	2302,49	2570,98	2470,81	2615,62	2512,98	2543,13	2809,72	2490,22	2819,15	2799,18	2812,49	2469,61	2485,86	2674,92
0,3	2316,29	2363,93	2414,88	2692,26	2294,72	2228,36	2151,38	2423,38	2293,62	2472,27	2368,63	2347,68	2575,24	2293,09	2614,05	2617,76	2637,49	2292,42	2290,53	2494,71
0,4	2116,75	2183,58	2151,08	2424,95	2087,30	2027,65	1976,14	2159,58	2086,20	2261,12	2134,51	2169,24	2333,52	2131,81	2374,91	2391,79	2366,12	2085,00	2079,40	2231,38
0,5	1935,64	1996,64	1964,14	2209,79	1909,13	1852,97	1789,90	1972,64	1908,03	2049,46	1931,44	1981,42	2112,55	1927,37	2171,44	2169,70	2155,36	1906,83	1890,29	2033,78
0,6	1754,75	1832,67	1776,34	2027,99	1753,01	1696,30	1664,04	1784,84	1751,91	1894,91	1788,85	1830,36	1927,43	1763,98	1990,09	1979,22	1966,71	1750,71	1710,70	1859,01
0,8	1545,02	1614,03	1547,33	1761,56	1527,66	1501,96	1462,24	1555,83	1526,56	1662,71	1568,73	1606,60	1658,69	1541,85	1731,93	1749,94	1714,28	1525,36	1495,01	1614,11
1	1360,99	1437,04	1364,04	1563,98	1355,04	1331,54	1304,81	1372,54	1353,94	1481,30	1395,37	1441,74	1452,59	1367,99	1526,51	1551,69	1521,44	1352,74	1308,23	1430,23
2	1011,82	1087,96	1009,30	1165,16	1013,22	1002,56	984,27	1017,80	1012,12	1112,27	1045,27	1086,72	1069,87	1026,05	1136,19	1161,43	1134,44	1010,92	973,02	1063,43
4	707,20	770,86	699,06	808,49	710,02	707,26	682,29	705,45	708,92	766,50	717,73	748,13	737,24	722,98	787,28	812,06	792,00	707,72	674,90	740,95
7	535,41	583,29	525,44	603,23	536,88	535,92	512,89	531,83	535,78	573,48	536,27	559,55	552,22	548,01	587,00	607,02	592,68	534,58	505,76	555,29
10 (G' MIN)	447,86	486,26	436,76	499,92	448,67	447,03	423,01	443,15	447,57	473,04	442,17	459,84	458,81	458,26	485,70	501,93	492,48	446,37	419,78	461,64
20	323,37	344,04	310,14	352,08	322,22	320,17	300,50	316,53	321,12	331,77	311,99	323,38	327,69	329,55	341,19	351,87	348,15	319,92	298,03	328,96
50	191,94	193,73	180,40	200,63	188,98	187,92	175,64	186,79	187,88	189,33	180,64	185,21	192,72	195,41	192,34	197,59	198,42	186,68	170,17	190,50
80	136,19	134,54	128,58	141,70	133,74	133,56	124,13	134,97	132,64	132,85	127,11	129,92	136,71	138,75	134,03	137,70	138,50	131,44	116,47	133,86
100	112,36	110,72	106,90	117,97	110,73	110,67	102,79	113,29	109,63	109,25	104,60	107,34	112,94	114,58	110,53	113,55	114,14	108,43	93,85	110,37
124	93,57	92,80	90,27	100,11	93,45	92,83	86,08	96,66	92,35	90,72	87,87	90,11	93,99	95,43	92,72	95,49	95,99	91,15	76,54	92,75
300	46,62	44,45	45,49	52,53	45,60	45,49	41,80	51,88	44,50	44,66	43,68	43,61	46,51	46,56	44,75	46,98	47,03	43,30	30,62	46,22

ORDEN DE PRODUCCIÓN (Subgrupos) MUESTRAS (Observaciones)	11				12				13				14				15			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Deformación (%)	G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)			
0,07 (G' MAX)	3206,65	2880,69	2778,97	3312,78	3431,04	3471,15	3019,99	3084,56	2708,33	3152,29	2825,80	3207,74	3325,78	3009,06	2995,39	2965,31	3196,19	3210,59	2938,30	3893,65
0,08	3155,61	3427,52	2943,38	3310,50	3290,68	3591,46	3588,73	3397,32	3214,12	3386,38	3238,74	3394,59	3323,50	3479,36	3005,98	3413,73	3363,44	3159,55	3040,49	3663,29
0,09	2773,66	2818,26	2778,73	2718,83	2947,70	3090,97	2874,21	2707,34	2801,39	2793,07	2809,71	2799,45	2731,83	3037,71	2760,92	3004,42	2816,61	2777,60	2951,98	3403,87
0,1	2894,71	3052,79	2839,70	3021,82	3129,51	3210,09	3218,15	3038,85	2789,24	3091,23	2893,80	3008,63	3034,82	3123,46	3018,90	3091,23	3023,10	2898,65	3101,06	3526,42
0,12	2748,03	2859,02	2687,64	2860,88	3046,83	3001,46	3026,98	2916,41	2784,57	2951,84	2691,01	2892,31	2873,88	2947,59	2914,99	2968,86	2866,94	2751,97	2898,10	3304,86
0,14	2597,01	2777,99	2601,61	2696,34	2873,21	2888,76	2876,80	2723,70	2643,56	2779,91	2581,37	2709,34	2709,34	2828,95	2802,64	2779,92	2710,15	2600,95	2814,42	3145,94
0,16	2697,92	2896,00	2574,00	2703,52	2991,02	2954,92	2918,84	2765,73	2589,67	2880,56	2542,74	2755,89	2716,52	2914,46	2851,04	2820,72	2793,10	2701,86	2844,80	3254,59
0,18	2498,54	2664,53	2515,55	2598,06	2801,58	2810,93	2846,66	2637,42	2571,93	2691,86	2509,85	2631,47	2611,06	2729,84	2722,48	2719,92	2628,21	2502,48	2704,46	3091,63
0,2	2606,18	2754,98	2588,06	2637,91	2817,29	2903,12	2825,88	2681,37	2434,17	2789,88	2492,24	2719,71	2650,91	2840,92	2625,26	2798,66	2669,89	2610,12	2819,61	3079,38
0,25	2383,17	2550,02	2359,06	2488,86	2667,16	2688,24	2641,64	2513,51	2392,55	2533,36	2332,18	2479,12	2501,86	2613,91	2489,04	2551,78	2503,11	2387,11	2568,68	2878,92
0,3	2227,25	2362,58	2230,66	2293,53	2466,31	2491,00	2457,57	2334,21	2242,36	2380,21	2203,28	2319,14	2306,53	2463,60	2385,10	2416,11	2329,97	2231,19	2421,08	2712,05
0,4	2048,25	2130,31	2029,95	2082,40	2242,52	2249,95	2235,88	2103,62	2036,37	2181,01	2018,93	2114,39	2095,40	2214,75	2141,90	2168,82	2070,04	2052,19	2157,28	2467,76
0,5	1863,76	1935,52	1855,27	1893,29	2046,90	2073,14	2045,37	1918,32	1860,02	1981,26	1863,15	1941,28	1906,29	2016,00	1950,47	1985,01	1898,77	1867,70	1970,34	2235,62
0,6	1706,91	1746,04	1698,60	1713,70	1890,49	1884,37	1872,16	1743,24	1693,82	1846,68	1716,26	1768,24	1726,70	1831,84	1781,34	1794,11	1710,48	1710,85	1782,54	2041,57
0,8	1486,88	1540,70	1504,26	1498,01	1660,99	1657,71	1648,71	1526,38	1492,97	1624,07	1504,14	1559,38	1511,01	1604,94	1561,31	1573,46	1494,69	1490,82	1553,53	1777,84
1	1321,69	1346,21	1333,84	1311,23	1470,97	1483,03	1466,70	1355,22	1324,98	1440,20	1337,30	1387,55	1324,23	1416,92	1376,86	1384,33	1316,50	1325,63	1371,14	1570,27
2	984,55	996,78	1004,86	976,02	1102,66	1112,13	1096,29	1002,16	995,72	1085,50	1009,56	1045,66	989,02	1051,61	1027,84	1032,09	977,63	988,49	1016,40	1166,44
4	687,07	694,40	709,56	677,90	771,23	776,52	770,50	697,92	699,67	765,97	713,12	734,23	690,90	734,64	718,37	719,11	682,58	691,01	704,05	810,85
7	519,51	522,86	538,22	508,76	580,22	582,44	579,75	522,55	530,64	578,06	542,34	554,38	521,76	554,51	543,11	543,89	518,84	523,45	530,43	608,40
10 (G' MIN)	432,77	435,02	449,33	422,78	481,98	483,38	482,02	435,12	443,76	481,74	454,13	462,17	435,78	462,30	452,91	454,19	434,76	436,71	441,75	504,66
20	310,49	310,50	322,47	301,03	340,74	341,05	341,45	311,78	317,82	342,12	326,60	328,72	314,03	330,75	325,24	326,74	315,34	314,43	315,13	354,75
50	181,14	179,83	190,22	173,17	193,55	192,43	194,76	182,67	185,37	194,04	191,11	187,63	186,17	194,03	191,48	193,29	187,60	185,08	184,39	201,46
80	127,93	126,02	135,86	119,47	135,05	134,12	135,05	129,55	131,34	134,82	134,92	131,45	132,47	137,80	136,03	137,46	134,67	131,87	132,57	140,74
100	105,56	103,62	112,97	96,85	111,42	110,57	111,42	107,43	108,43	111,04	111,49	108,62	109,85	114,30	112,84	113,71	112,43	109,50	110,89	115,64
124	88,59	86,81	95,13	79,54	93,49	92,88	93,49	90,70	90,93	92,97	93,76	91,10	92,54	96,72	95,07	95,86	95,30	92,53	94,26	96,37
300	43,09	39,92	47,79	33,62	45,55	44,99	45,55	45,04	44,31	44,65	46,04	43,88	46,62	48,25	47,49	47,62	49,75	47,03	49,48	48,14

ORDEN DE PRODUCCIÓN (Subgrupos) MUESTRAS (Observaciones)	16				17				18				19				20			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
	G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)			
0,07 (G' MAX)	2567,36	3240,64	2883,69	2798,97	2780,67	3327,68	2938,30	2780,27	2937,00	3383,07	3253,29	3249,49	3266,26	3017,19	2568,26	3029,67	3104,75	3190,59	2715,19	3187,12
0,08	2655,53	3506,70	3430,52	2963,38	2945,08	3325,40	3040,49	2944,68	3039,19	3611,72	3165,88	3162,08	3319,13	3585,93	2656,43	3280,58	3113,64	3357,84	3240,14	2916,78
0,09	2609,56	3051,02	2821,26	2798,73	2780,43	2733,73	2951,98	2780,03	2950,68	3260,16	2846,59	2842,79	2719,15	2871,41	2610,46	2881,04	2843,59	2811,01	2811,11	2886,30
0,1	2735,85	3125,47	3055,79	2859,70	2841,40	3036,72	3101,06	2841,00	3099,76	3328,05	3068,78	3064,98	2963,39	3215,35	2736,75	2986,58	3208,08	3017,50	2895,20	3012,34
0,12	2517,85	2944,76	2862,02	2707,64	2689,34	2875,78	2898,10	2688,94	2896,80	3094,71	2931,12	2927,32	2835,29	3024,18	2518,75	2765,66	3022,73	2861,34	2692,41	2766,42
0,14	2429,48	2832,54	2780,99	2621,61	2603,31	2711,24	2814,42	2602,91	2813,12	2978,37	2765,65	2761,85	2690,11	2874,00	2430,38	2661,99	2874,41	2704,55	2582,77	2675,16
0,16	2483,71	2880,56	2899,00	2594,00	2575,70	2718,42	2844,80	2575,30	2843,50	2997,58	2824,67	2820,87	2786,52	2916,04	2484,61	2712,43	2906,80	2787,50	2544,14	2770,01
0,18	2330,84	2758,20	2667,53	2535,55	2517,25	2612,96	2704,46	2516,85	2703,16	2909,00	2720,17	2716,37	2596,00	2843,86	2331,74	2587,04	2722,35	2622,61	2511,25	2523,53
0,2	2425,09	2849,69	2757,98	2608,06	2589,76	2652,81	2819,61	2589,36	2818,31	2975,19	2780,41	2776,61	2722,41	2823,08	2425,99	2640,42	2797,86	2664,29	2493,64	2654,43
0,25	2303,69	2630,41	2553,02	2379,06	2360,76	2503,76	2568,68	2360,36	2567,38	2793,07	2476,50	2472,70	2491,32	2638,84	2304,59	2470,01	2672,54	2497,51	2333,58	2514,68
0,3	2152,58	2439,98	2365,58	2250,66	2232,36	2308,43	2421,08	2231,96	2419,78	2555,58	2361,63	2357,83	2294,19	2454,77	2153,48	2292,82	2483,06	2324,37	2204,68	2370,33
0,4	1977,34	2226,77	2133,31	2049,95	2031,65	2097,30	2157,28	2031,25	2155,98	2335,76	2181,28	2177,48	2132,91	2233,08	1978,24	2085,40	2280,40	2064,44	2020,33	2136,21
0,5	1791,10	2003,66	1938,52	1875,27	1856,97	1908,19	1970,34	1856,57	1969,04	2129,26	1994,34	1992,84	1928,47	2042,57	1792,00	1907,23	2072,60	1893,17	1864,55	1933,14
0,6	1665,24	1833,51	1749,04	1713,60	1700,30	1728,60	1782,54	1699,90	1778,34	1952,05	1830,37	1828,87	1765,08	1869,36	1666,14	1751,11	1924,81	1704,88	1717,66	1790,55
0,8	1463,44	1613,31	1543,70	1519,26	1505,96	1512,91	1553,53	1505,56	1549,33	1705,42	1611,73	1610,23	1542,95	1645,91	1464,34	1525,76	1683,65	1489,09	1505,54	1570,43
1	1306,01	1424,91	1349,21	1348,84	1335,54	1326,13	1371,14	1335,14	1366,04	1509,52	1434,74	1433,24	1369,09	1463,90	1306,91	1353,14	1499,84	1310,90	1338,70	1397,07
2	985,47	1060,00	999,78	1012,86	1006,56	990,92	1016,40	1006,16	1011,30	1119,48	1085,66	1084,16	1027,15	1093,49	986,37	1011,32	1129,31	972,03	1010,96	1046,97
4	683,49	736,37	697,40	717,56	711,26	692,80	704,05	710,86	701,06	774,07	768,56	767,06	724,08	767,70	684,39	708,12	782,33	677,08	714,52	719,43
7	514,09	551,09	525,86	546,22	539,92	523,66	530,43	539,52	527,44	578,37	580,99	579,49	549,11	576,95	514,99	534,98	587,84	513,34	543,74	537,97
10 (G' MIN)	424,21	457,55	438,02	457,33	451,03	437,68	441,75	450,63	438,76	478,88	483,96	482,46	459,36	479,22	425,11	446,77	488,27	429,26	455,53	443,87
20	301,70	323,40	313,50	330,47	324,17	315,93	315,13	323,77	312,14	339,21	341,74	340,24	330,65	338,65	302,60	320,32	345,21	309,84	328,00	313,69
50	176,84	184,93	182,83	198,22	191,92	188,07	184,39	191,52	182,40	196,33	191,43	189,93	196,51	191,96	177,74	187,08	196,31	182,10	192,51	182,34
80	125,33	130,58	129,02	140,86	137,56	134,37	132,57	137,16	130,58	139,04	132,24	130,74	139,85	132,25	126,23	131,84	137,41	129,17	136,32	128,81
100	103,99	108,26	106,62	117,97	114,67	111,75	110,89	114,27	108,90	115,40	108,42	106,92	115,68	108,62	104,89	108,83	112,69	109,03	112,89	106,30
124	87,28	90,73	89,81	100,13	96,83	94,44	94,26	96,43	92,27	97,32	90,50	89,00	96,53	90,69	88,18	91,55	93,61	91,90	95,16	89,57
300	43,00	45,26	42,92	52,79	49,49	48,52	49,48	49,09	47,49	47,26	42,15	40,65	47,66	42,75	43,90	43,70	45,77	46,35	47,44	45,38

ORDEN DE PRODUCCIÓN (Subgrupos) MUESTRAS (Observaciones)	21				22				23				24				25			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Deformación (%)	G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)			
0,07 (G' MAX)	3472,53	3253,44	3710,82	2896,45	3015,55	3220,47	3191,12	2900,89	2947,75	2895,47	2952,89	3256,35	3199,79	3211,83	2939,90	3896,63	3561,10	2964,32	3035,72	2936,28
0,08	3240,44	3166,03	3744,53	3305,72	3103,66	3548,91	3272,26	3016,88	3166,10	3279,75	3298,99	3215,70	3367,04	3160,79	3042,09	3666,27	3629,87	3165,18	3258,77	3137,94
0,09	3009,97	2846,74	3090,90	2754,37	2822,05	2919,64	3019,14	2778,36	2783,54	2801,39	2811,06	2802,84	2820,21	2778,84	2953,58	3406,85	3094,51	2845,31	2833,13	2713,27
0,1	3202,04	3068,93	3364,58	2914,05	2993,06	3178,40	3165,53	2977,14	2948,40	2924,76	2956,35	3032,38	3026,70	2899,89	3102,66	3529,40	3294,64	2980,16	2950,96	2882,22
0,12	2987,29	2931,27	3256,38	2850,49	2821,07	3006,15	2974,21	2769,05	2783,70	2809,14	2776,88	2897,91	2870,54	2753,21	2899,70	3307,84	3119,63	2809,51	2845,65	2732,82
0,14	3029,11	2765,80	3044,87	2683,63	2709,66	2961,22	2852,38	2655,59	2679,29	2668,28	2643,66	2739,20	2713,75	2602,19	2816,02	3148,92	2941,71	2709,57	2762,00	2618,45
0,16	2945,08	2824,82	3146,25	2677,70	2712,97	2936,70	2888,58	2701,28	2696,78	2670,99	2665,82	2810,69	2796,70	2703,10	2846,40	3257,57	3047,59	2726,83	2786,05	2652,38
0,18	2863,54	2720,32	2970,29	2604,68	2611,56	2809,05	2777,44	2547,04	2583,32	2591,21	2566,93	2677,51	2631,81	2503,72	2706,06	3094,61	2876,07	2616,11	2643,08	2507,84
0,2	2821,19	2780,56	3067,21	2557,77	2687,39	2888,13	2857,97	2621,42	2652,15	2572,10	2578,97	2759,81	2673,49	2611,36	2821,21	3082,36	2940,61	2695,32	2693,92	2573,89
0,25	2731,02	2476,65	2817,89	2453,03	2477,73	2656,12	2612,32	2482,38	2449,15	2419,36	2415,55	2480,17	2506,71	2388,35	2570,28	2881,90	2725,11	2479,44	2493,09	2379,53
0,3	2548,81	2361,78	2642,89	2288,29	2320,62	2492,79	2445,66	2309,79	2289,26	2275,28	2264,53	2337,88	2333,57	2232,43	2422,68	2715,03	2540,43	2321,44	2343,65	2222,59
0,4	2310,55	2181,43	2371,52	2070,00	2095,41	2259,79	2224,34	2114,68	2078,05	2078,77	2042,39	2163,89	2073,64	2053,43	2158,88	2470,74	2304,46	2103,93	2136,60	2031,54
0,5	2098,66	1994,49	2160,76	1889,17	1911,83	2051,31	2030,88	1923,94	1894,74	1901,48	1878,86	1971,88	1902,37	1868,94	1971,94	2238,60	2100,83	1915,65	1942,91	1838,86
0,6	1946,18	1830,52	1972,11	1718,53	1737,15	1883,04	1853,59	1780,69	1722,89	1752,25	1711,27	1808,11	1714,08	1712,09	1784,14	2044,55	1921,68	1743,93	1779,77	1681,92
0,8	1710,80	1611,88	1719,68	1509,68	1524,13	1632,74	1622,16	1557,92	1520,46	1540,39	1497,32	1588,30	1498,29	1492,06	1555,13	1780,82	1680,38	1536,32	1551,81	1466,02
1	1528,26	1434,89	1526,84	1340,10	1344,27	1448,59	1436,77	1386,63	1339,93	1367,49	1324,80	1412,36	1320,10	1326,87	1372,74	1573,25	1488,10	1355,84	1377,22	1295,69
2	1155,09	1085,81	1139,84	998,94	1004,63	1079,89	1072,15	1042,33	1002,53	1030,26	991,50	1065,66	981,23	989,73	1018,00	1169,42	1110,75	1013,24	1027,91	963,53
4	802,41	768,71	797,40	698,80	702,70	749,18	747,90	724,95	704,76	726,25	695,80	753,23	686,18	692,25	705,65	813,83	774,77	710,04	715,91	669,36
7	601,72	581,14	598,08	526,60	531,34	560,41	562,27	545,94	533,92	550,35	528,54	569,86	522,44	524,69	532,03	611,38	580,32	536,67	538,48	504,29
10 (G' MIN)	494,80	484,11	497,88	439,44	443,49	465,02	467,20	453,38	446,02	459,88	442,40	475,26	438,36	437,95	443,35	507,64	481,62	447,71	447,91	420,10
20	348,40	341,89	353,55	314,80	318,41	329,73	331,03	322,71	321,02	328,85	318,92	337,54	318,94	315,67	316,73	357,73	340,28	320,91	319,79	301,89
50	198,31	191,58	203,82	184,02	188,13	189,89	190,05	187,04	190,26	190,17	187,31	192,62	191,20	186,32	185,99	204,44	193,76	188,84	186,16	177,40
80	137,98	132,39	143,90	130,45	134,83	134,03	133,95	131,83	135,45	133,69	132,75	134,28	138,27	133,11	134,17	143,72	135,42	134,59	131,76	126,00
100	113,30	108,57	119,54	107,93	112,44	111,01	110,91	108,80	112,75	110,32	110,96	110,34	116,03	110,74	112,49	118,62	111,66	112,06	108,93	104,19
124	93,93	90,65	101,39	90,82	95,18	93,84	93,36	91,11	95,30	92,55	93,53	92,01	98,90	93,77	95,86	99,35	93,84	94,66	91,48	87,61
300	45,97	42,30	52,43	44,68	49,16	47,65	45,63	44,46	48,43	45,00	46,90	43,49	53,35	48,27	51,08	51,12	45,52	48,22	45,11	43,22

ORDEN DE PRODUCCIÓN (Subgrupos)	26				27				28				29				30			
	MUESTRAS (Observaciones)				MUESTRAS (Observaciones)				MUESTRAS (Observaciones)				MUESTRAS (Observaciones)				MUESTRAS (Observaciones)			
Deformación (%)	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
	G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)				G' (KPa)			
0,07 (G' MAX)	3137,67	3150,08	3097,75	3106,63	3036,16	3127,54	3205,77	3320,87	3250,78	3154,61	3124,73	2894,02	3197,79	3210,83	2938,90	3894,63	3135,71	3119,38	3292,16	3349,58
0,08	3337,09	3417,75	3389,63	3353,13	3174,04	3151,52	3262,35	3376,78	3421,80	3348,87	3316,74	3196,36	3365,04	3159,79	3041,09	3664,27	3063,40	3239,65	3285,05	3468,52
0,09	2830,98	2887,56	2919,25	2979,18	2903,26	2939,46	2969,76	3050,06	3078,83	3045,13	2992,50	2704,01	2818,21	2777,84	2952,58	3404,85	2869,50	3009,42	2930,10	3170,02
0,1	3007,39	3031,99	3019,52	3048,73	2987,52	3070,20	3172,82	3237,80	3226,72	3199,02	3139,58	2863,59	3024,70	2898,89	3101,66	3527,40	3003,84	3136,56	3209,09	3266,51
0,12	2857,44	2913,08	2951,00	2960,92	2911,09	2950,08	2977,72	3037,26	3050,02	3011,39	2974,18	2742,04	2868,54	2752,21	2898,70	3305,84	2949,01	2951,14	3004,30	3070,22
0,14	2756,34	2819,43	2886,71	2899,57	2809,82	2842,71	2852,88	2912,68	2900,12	2880,09	2829,55	2595,72	2711,75	2601,19	2815,02	3146,92	2872,01	2813,41	2892,35	2933,02
0,16	2780,24	2850,40	2897,69	2917,38	2872,36	2897,78	2916,38	2971,33	2947,27	2924,30	2880,83	2623,24	2794,70	2702,10	2845,40	3255,57	2941,80	2853,77	2978,99	2963,67
0,18	2633,51	2702,18	2762,78	2778,83	2713,33	2739,07	2758,42	2824,12	2820,29	2796,48	2747,57	2498,60	2629,81	2502,72	2705,06	3092,61	2758,63	2719,51	2797,33	2850,92
0,2	2721,00	2774,24	2808,44	2809,84	2738,84	2766,96	2794,44	2868,60	2867,74	2864,73	2817,60	2586,16	2671,49	2610,36	2820,21	3080,36	2782,25	2751,68	2837,21	2899,99
0,25	2508,56	2554,05	2597,61	2610,51	2551,96	2578,61	2600,19	2671,06	2666,62	2650,76	2614,23	2397,34	2504,71	2387,35	2569,28	2879,90	2589,81	2567,42	2632,97	2709,14
0,3	2342,70	2398,54	2452,37	2464,58	2404,94	2421,94	2433,96	2486,79	2476,50	2468,27	2426,72	2225,59	2331,57	2231,43	2421,68	2713,03	2448,19	2395,69	2472,23	2501,35
0,4	2134,18	2184,22	2231,42	2240,22	2188,07	2199,00	2208,35	2259,31	2255,30	2240,17	2187,70	2031,71	2071,64	2052,43	2157,88	2468,74	2226,74	2171,26	2245,44	2273,17
0,5	1937,49	1987,58	2034,69	2051,83	2002,58	2012,47	2012,01	2053,45	2050,75	2036,22	1996,94	1838,16	1900,37	1867,94	1970,94	2236,60	2032,55	1992,39	2031,64	2075,27
0,6	1774,83	1824,46	1867,45	1879,45	1834,71	1834,56	1833,08	1874,05	1868,36	1856,68	1814,68	1682,17	1712,08	1711,09	1783,14	2042,55	1864,02	1805,11	1861,05	1887,06
0,8	1544,47	1586,85	1625,88	1638,13	1597,92	1596,11	1594,10	1631,69	1628,22	1618,40	1581,97	1464,68	1496,29	1491,06	1554,13	1778,82	1621,90	1570,32	1617,87	1645,52
1	1368,46	1410,54	1447,99	1459,88	1421,40	1416,07	1410,09	1441,75	1439,11	1429,93	1395,79	1294,04	1318,10	1325,87	1371,74	1571,25	1440,82	1391,32	1428,86	1454,64
2	1019,76	1053,19	1084,22	1093,45	1062,07	1051,41	1042,22	1063,67	1063,37	1059,55	1034,61	964,61	979,23	988,73	1017,00	1167,42	1074,20	1028,63	1055,81	1071,54
4	708,24	733,05	756,09	763,18	739,98	728,84	719,43	732,97	734,65	734,16	718,03	668,45	684,18	691,25	704,65	811,83	747,71	709,98	728,88	737,06
7	532,09	550,66	567,59	573,52	556,74	547,38	539,64	548,48	550,57	551,01	540,28	502,56	520,44	523,69	531,03	609,38	561,92	532,84	546,43	550,53
10 (G' MIN)	442,39	457,60	471,43	476,53	462,76	454,73	448,22	454,89	456,91	457,53	449,34	418,19	436,36	436,95	442,35	505,64	466,72	442,75	453,69	456,09
20	315,70	325,87	334,74	338,36	329,94	324,47	320,35	324,27	325,31	325,24	320,32	299,86	316,94	314,67	315,73	355,73	332,45	316,49	324,22	324,32
50	183,52	188,81	193,32	195,51	191,97	189,21	187,29	188,97	189,30	188,85	186,53	175,96	189,20	185,32	184,99	202,44	193,03	185,40	189,19	188,76
80	130,02	133,34	136,32	138,01	135,63	133,90	132,77	133,82	134,05	133,86	132,35	125,02	136,27	132,11	133,17	141,72	136,22	131,59	133,94	133,71
100	107,69	110,23	112,60	114,06	111,90	110,61	109,79	110,74	111,03	110,98	109,81	103,41	114,03	109,74	111,49	116,62	112,38	108,85	110,73	110,75
124	90,78	92,92	94,53	95,55	93,40	92,36	91,95	92,94	93,42	93,46	92,58	87,01	96,90	92,77	94,86	97,35	93,48	91,24	92,66	93,23
300	45,44	46,03	46,57	46,97	45,21	45,16	45,24	45,55	45,87	46,14	45,83	42,87	51,35	47,27	50,08	49,12	45,58	44,74	45,75	45,35

Anexo B. Documento de constancia de capacitación y entrega de instructivo

Cuenca, 25 de marzo de 2023

Acta de Entrega - Recepción

Por medio de la presente, con fecha y lugar señalado anteriormente en la parte superior del presente documento, se da entera constancia de la capacitación al personal del laboratorio físico químico de la empresa Continental Tire Andina S.A y el recibimiento de un instructivo por parte del señor Matías Morejón sobre la prueba desarrollada en el trabajo de titulación de nombre "Evaluación de la Calidad de Mezclado de los Rellenos Reforzantes en Mezclas Primarias de Compuestos de Caucho Usando un Reómetro RPA en la Empresa Continental Tire Andina S.A", instructivo en el cual se incluye los parámetros de la prueba de efecto Payne y configuración del equipo, la comparación de curvas experimentales con la curva patrón, interpretación de resultados en las cartas de control, posibles comportamientos no aleatorios, metodología y frecuencia de muestreo.



Ing. Doris Cabrera

Jefa de laboratorio

Continental
Ing. Doris Cabrera
JEFE DE LABORATORIOS FQ Y METROLOGICO

Nota: No se adjunta instructivo por confidencialidad con la empresa.

Anexo C. Charla informativa sobre la prueba de efecto Payne



Nota: Capacitación recibida a personal de la empresa, desde la izquierda: Marlon Mejía, Luis Torres, José Ordoñez, Matías Morejón, Pedro Arévalo y Doris Cabrera.