



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA**

**“OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS  
ELASTOMÉRICOS CON Y SIN REACCIÓN QUÍMICA EN LA FASE DE  
MEZCLADO”**

**Tesis Para Obtener el Grado de:**  
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA EN PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA**

**P R E S E N T A**

**PIMENTEL GONZÁLEZ CINTIA GABRIELA**



**Directores de tesis: Dra. Rocío Sánchez Pérez  
Dr. Edgar Nazareo Cabrera Álvarez**

**CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2016**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS  
LIMPIA

## *TESIS*

**“OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PRODUCTOS  
ELASTOMÉRICOS CON Y SIN REACCIÓN QUÍMICA EN LA FASE DE  
MEZCLADO”**

**PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN INGENIERÍA EN PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA**

**POR**

**Cintia Gabriela Pimentel González**

**Ante el jurado:**

**Dra. Ma. del Carmen Monterrubio Badillo  
Dr. Abelardo I. Flores Vela  
Dra. Rocío Sánchez Pérez  
Dr. Edgar Nazareo Cabrera Álvarez  
Dr. Raúl Hernández Alfamirano**

**Presidente  
Secretario  
Vocal  
Vocal  
Vocal**

**Agosto 2016**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 20 del mes de Junio del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del CMP+L para examinar la tesis titulada:

Optimización de un proceso de producción de productos elastoméricos con y sin reacción química en la fase de mezclado

Presentada por la alumna:

Pimentel  
Apellido paterno

González  
Apellido materno

Cintia Gabriela  
Nombre(s)

Con registro: 

B	1	4	1	4	2	2
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ingeniería en Producción más Limpia

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

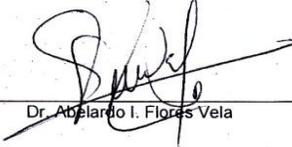
**LA COMISIÓN REVISORA**

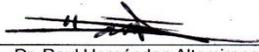
Directores de tesis

  
Dra. Rocío Sánchez Pérez

  
Dr. Edgar Nazareo Cabrera Álvarez

  
Dra. Marcel Carmen Monterrubio Badillo

  
Dr. Abelardo I. Flores Vela

  
Dr. Raul Hernández Altamirano

**PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES**

  
Dr. Abelardo I. Flores Vela



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**CENTRO MEXICANO PARA LA**  
**PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA**



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, el día 29 del mes de Junio del año 2016, la que suscribe Pimentel González Cintia Gabriela alumna del Programa de Maestría en Ingeniería en Producción más Limpia , con número de registro B141422 , adscrita al Centro Mexicano para la Producción más Limpia , manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Rocío Sánchez Pérez y el Dr. Edgar Nazareo Cabrera Álvarez y cedo los derechos del trabajo titulado optimización de un proceso de producción de productos elastoméricos con y sin reacción química en la fase de mezclado, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [cgpime@gmail.com](mailto:cgpime@gmail.com) y/o [rsanper\\_2472@yahoo.com.mx](mailto:rsanper_2472@yahoo.com.mx) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



---

Ing. .Cintia Gabriela Pimentel González

---

## Agradecimientos

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional por hacer posible la realización de esta tesis permitiéndome adquirir los conocimientos y recursos necesarios para el desarrollo y conclusión de esta tesis.

*Gracias al LAE David Cruz Suarez, Director General de la empresa así como a su personal técnico representado por el Ing. Pedro Pérez de la O y el Ing. Elías Fco. Bernal Valdez por brindarme la oportunidad y el apoyo necesario para realizar esta tesis*

*Agradezco a mi mamá que ha estado siempre a mi lado en cada paso de mi trayectoria profesional dándome siempre su apoyo incondicional.*

*Finalmente y no por ello menos importante agradezco a todos y cada una de las personas que me han brindado su apoyo con su amistad, sus conocimientos y su temple haciendo posible la realización de esta tesis.*

---

## Contenido

<b>Resumen .....</b>	<b>4</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>6</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>8</b>
<b>Capítulo 1. Marco Teórico.....</b>	<b>10</b>
1.1 Hipótesis .....	11
1.2 Objetivo .....	11
1.3 Objetivos Particulares.....	12
1.4 Concepto de Elastómero y la vulcanización .....	12
1.5 Desarrollo histórico del hule .....	14
1.6 Proceso de mezclado de un producto elastomérico .....	17
1.7 Química de la Reacción de Vulcanización .....	23
1.8 Cinética Química de los elastómeros .....	26
1.9 Trabajos Previos sobre la optimización de proceso de producción de elastómeros.....	30
1.10 Aplicación de un software de optimización en un proceso de Mezclado de elastómeros.....	37
<b>Capítulo 2. Materiales Equipos y Métodos.....</b>	<b>41</b>
2.1 Materiales .....	42
2.2 Equipos .....	46
2.3 Propiedades de procesabilidad.....	47
2.3.1 Determinación de la viscosidad Mooney.....	48
2.3.2 Determinación de la dispersión en el elastómero .....	50
2.3.3 Determinación de las propiedades Reométricas .....	51
2.4 Propiedades mecánicas en el elastómero.....	55
2.4.1 Propiedades de elasticidad (módulo, tensión, elongación y desgarre).....	55
2.4.2 Determinación de dureza shore A.....	58
2.5 Métodos.....	60
2.5.1 Diseño de experimentos (DDE) .....	60
<b>Capítulo 3. Desarrollo experimental.....</b>	<b>63</b>
3.1 Metodología Experimental .....	65
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión .....</b>	<b>69</b>
4.1 Resultados experimentales .....	70
4.1.1 Resultados del proceso sin reacción química .....	70
4.1.2 Proceso de producción con reacción química .....	79
4.2 Análisis estadístico de las variables respuesta del proceso.....	87

4.2.1	Análisis de resultados estadísticos en línea de producción de mezcla sin reacción química.....	87
4.2.2	Análisis de resultados estadísticos en línea de producción de mezcla con reacción química.....	92
4.3	Consumo energético e impacto ambiental.....	100
	Conclusiones .....	104
	Recomendaciones .....	107
	Bibliografía.....	108
Anexos	.....	110
A.	Propuestas de Simulaciones de Proceso.....	111
B.	Glosario de términos.....	124
C.	Normas ASTM .....	126
D.	Procedimientos de cálculo .....	131

## Índice de Tablas

Tabla 1.	Unidades económicas de manufactura del hule a nivel nacional ..	8
Tabla 2.	Desarrollo histórico del hule.....	15
Tabla 3.	Variaciones de reactividad predominante en copolimerización con radicales libres de estireno[7] .....	29
Tabla 4.	Especificaciones de fase permitidas en un mezclador .....	39
Tabla 5.	Composición del producto sin reacción química (máster) .....	44
Tabla 6.	Composición del peptizado de poliisopreno (peptizado).....	44
Tabla 7.	Composición del primer paso del producto con reacción química (máster) .....	45
Tabla 8.	Composición del segundo paso del producto con reacción química (acelerado).....	45
Tabla 9.	Variables monitoreadas en línea de producción de elastómero sin reacción química .....	67
Tabla 10.	Variables monitoreadas en la materia prima para el elastómero sin reacción química.....	67
Tabla 11.	Variables monitoreadas en línea de producción de elastómero con reacción química.....	67
Tabla 12.	Variables monitoreadas en del producto vulcanizado .....	68
Tabla 13.	Variables monitoreadas en del producto vulcanizado .....	68
Tabla 14.	DDE obtenido a partir de n experimentos.....	68
Tabla 15.	Parámetros monitoreados en línea de producción del elastómero sin reacción química.....	72
Tabla 16.	Especificaciones del producto final sin reacción química.....	73
Tabla 17.	Cálculo de la desviación estándar para la medición de temperaturas.....	73
Tabla 18.	Parámetros evaluados en la materia prima .....	76
Tabla 19.	Resultados obtenidos en la producción de peptizado .....	81
Tabla 20.	Resultados obtenidos en la producción de máster .....	81
Tabla 21.	Resultados obtenidos en la producción de acelerado .....	83

<b>Tabla 22. Especificaciones de producto con reacción química .....</b>	<b>87</b>
<b>Tabla 23. Parámetros óptimos de proceso .....</b>	<b>90</b>
<b>Tabla 24. Parámetros mínimos de proceso.....</b>	<b>92</b>
<b>Tabla 25. Parámetros óptimos para la producción de de peptizado .....</b>	<b>94</b>
<b>Tabla 26. Parámetros óptimos del proceso de producción de máster .....</b>	<b>96</b>
<b>Tabla 27. Parámetros óptimos del proceso de producción de acelerado.....</b>	<b>100</b>
<b>Tabla 28. Variables respuesta al proceso de optimización en el proceso de acelerado.....</b>	<b>100</b>
<b>Tabla 29 Tarifas de consumo energético para el periodo de estudio 2015 .....</b>	<b>101</b>
<b>Tabla 30 Costos y consumos actuales de proceso sin optimizar.....</b>	<b>102</b>
<b>Tabla 31 Costos y consumos estimados de proceso optimizado .....</b>	<b>102</b>
<b>Tabla 32 Comparación del numero de ciclos por día.....</b>	<b>103</b>
<b>Tabla 33. Cinética de la muestra uno. ....</b>	<b>120</b>
<b>Tabla 34. Cinética de la muestra dos.....</b>	<b>122</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1. Clasificación de los polímeros por su naturaleza[1] .....</b>	<b>13</b>
<b>Figura 2. Clasificación de los polímeros por su estructura[1] .....</b>	<b>13</b>
<b>Figura 3. Diagrama del proceso de obtención de elastómeros.....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 4. Molino de rodillos[5] .....</b>	<b>20</b>
<b>Figura 5. Componentes de un mezclador interno Banbury[5] .....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 6. Rotores del Banbury a) Tangencial b) Intermezclado .....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 7. Zonas de molienda en los rotors .....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 8. Zona de volteo y amasado en los rotors .....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 9. Zona de corte longitudinal en los rotors .....</b>	<b>23</b>
<b>Figura 10. Zona de traslape lateral en los rotors.....</b>	<b>23</b>
<b>Figura 11. Mecanismos de vulcanización del hule poliisopreno .....</b>	<b>25</b>
<b>Figura 12. Mecanismo de radicales libres[7] .....</b>	<b>27</b>
<b>Figura 13. Incorporación de cargas y aditivos .....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 14. Diagrama de flujo de predicción de la viscosidad Mooney en línea en un proceso de mezcla de hule industrial. [12].....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 15. Modelos termodinámicos para polímeros disponibles en ASPEN [17].....</b>	<b>38</b>
<b>Figura 16. Equipos disponibles en ASPEN para la simulación de un proceso de mezclado.....</b>	<b>39</b>
<b>Figura.- 17 Modelos de optimización de MINITAB.....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 18. Producto final laminado.....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 19. Mezclador interno Banbury de mezclado sin reacción .....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 20. Mezclador interno Banbury de mezclado con reacción.....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 21. Viscosímetro Mooney MV 200 .....</b>	<b>49</b>
<b>Figura 22. Tipos de rotors para determinación de viscosidad Mooney ..</b>	<b>49</b>
<b>Figura 23. Gráfica ejemplo de viscosidad Mooney .....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 24. Microscopio óptico.....</b>	<b>50</b>
<b>Figura.- 25 Micrografías de la dispersión en un elastómero .....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 26. Equipo Reómetro de disco móvil con discos móviles (MDR) ..</b>	<b>51</b>
<b>Figura 27. Curva reométrica ejemplo de vulcanización típica.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 28. Regiones de vulcanización de una curva reométrica .....</b>	<b>53</b>

Figura 29. Equipos para, la determinación de propiedades elásticas.....	57
Figura 30. Grafica tipo para la determinación de propiedades mecánicas	58
Figura 31. Durómetro .....	59
Figura 32. Diagrama de flujo de metodología experimental .....	64
Figura 33. Tipos de mezclado en Banbury .....	65
Figura 34. Diagrama de producción de un máster de hule.....	65
Figura 35. Diagrama de producción de un hule con acelerantes.....	66
Figura 36. Copolímero isobutileno-isopreno (hule butilo).....	70
Figura 37. Diagrama de bloques del proceso de mezclado de hule butilo	71
Figura 38. Resultados de micrografías de dispersión en elastómero sin reacción química .....	74
Figura 39. Diagrama de balance de materia para el proceso de mezclado sin reacción química.....	78
Figura 40. Poliisopreno (hule natural) .....	79
Figura 41. Reacción de vulcanización de poliisopreno. ....	79
Figura 42. Diagrama de bloques del proceso de mezclado de poliisopreno con reacción química.....	80
Figura 43. Diagrama de balance de materia para Peptizado de poliisopreno .....	84
Figura 44. Diagrama de balance de materia para máster.....	85
Figura 45. Diagrama de balance de materia para acelerado.....	86
Figura 46. Diagrama de Pareto para variable respuesta tiempo .....	88
Figura.- 47 Gráfica de optimización para la variable respuesta tiempo ....	89
Figura 48. Diagrama de Pareto para la variable respuesta viscosidad ....	91
Figura 49. Gráfica de optimización para la variable respuesta viscosidad	91
Figura 50. Diagrama de Pareto para el proceso de peptizado.....	93
Figura 51. Gráfica de optimización para variable respuesta viscosidad en el proceso de peptizado.....	94
Figura 52. Diagrama de Pareto para el proceso de máster.....	95
Figura 53. Gráfica de optimización para variable respuesta viscosidad en el proceso de máster .....	96
Figura 54. . Diagrama de Pareto para el proceso de acelerado.....	97
Figura 55. Gráfica de optimización para variable simultaneas en el proceso de acelerado .....	99
Figura 56. Adición de materias primas al simulador.....	111
Figura 57. Definición del modelo termodinámico.....	112
Figura 58. Diagrama de proceso del proceso sin reacción química.....	112
Figura 59. Condiciones de alimentación de materia prima .....	113
Figura 60. Especificaciones del mezclador.....	113
Figura 61. Condiciones de optimización del tiempo de mezclado.....	114
Figura 62. Corriente de producto.....	114
Figura 63. Adición de materias primas al simulador.....	116
Figura 64. Definición de modelo termodinámico.....	116
Figura 65. Diagrama del proceso con reacción química.....	117
Figura 66. Requerimientos cinéticos de la reacción .....	117
Figura 67. Relación de las platinas, dado, y el rotor en un típico disco de cizallamiento del Viscosímetro .....	127
Figura 68. Descripción del dado de curado .....	130
Figura 69. Indentor para dureza Shore tipo A.....	131

---

## Resumen

En este trabajo se presenta la optimización del tiempo de ciclo de mezclado en dos procesos de producción de elastómeros, el primero con una base elastomérica de copolímero de isobutileno-isopreno sin reacción química y un segundo con base elastomérica de poliisopreno con reacción química.

La dispersión, es una de las variables de interés para mejorar la mezcla sin reacción química, donde se estableció la relación de los componentes dentro de la mezcla con el resultado final y la necesidad de establecer un método cuantitativo para la medición de este parámetro.

Para obtener las variables de proceso (Presión, tiempo, temperatura, materias primas y análisis de laboratorio de calidad del producto) se monitoreo en tiempo real los elementos que se controlan dentro del proceso de producción en planta, y se creó un banco de datos para cada una de las variables monitoreadas.

Una vez obtenidos 343 resultados de las variables de proceso, monitoreadas en la mezcla del proceso sin reacción química; y de las variables de las 33 mezclas de peptizado, 240 mezclas de máster y 218 resultados de mezcla acelerada para el proceso con reacción química, se determino el tiempo optimo de cada uno de los ciclos de mezclado, encontrando las variables de mayor impacto durante el proceso usando el software para control estadístico de procesos MINITAB permitiendo encontrar las condiciones de operación óptimas para reducir el tiempo de mezclado al mínimo logrando los mejores resultados.

De acuerdo a lo anterior se obtuvo para un proceso con base elastomérica copolímero de isobutileno-isopreno un tiempo optimo de mezclado de hasta 9 minutos por ciclo y para un proceso con reacción química con base elastomérica de poliisopreno; dividido en tres fases se obtuvo un tiempo optimo de ciclo para el primer paso de 4.5 minutos, para el segundo paso un tiempo optimo de 4.8 minutos y finalmente para el tercer paso un tiempo óptimo de 5.6 minutos.

---

La optimización de los procesos de mezclado evaluados, permite un ahorro energético de un 10% del consumo energético total, lo que implica un ahorro de \$29,000 anuales y brinda la oportunidad de aumentar la productividad de la empresa al producir 2 mezclas mas por hora de cada uno de los productos evaluados.

---

## Abstract

This work presents one optimum mixing time in two process of elastomers manufacturing, the first elastomeric base is copolymer isobutylene-isoprene without chemical reaction and a second process with elastomeric base of polyisopren with chemical reaction.

The dispersion is a variable of interes to improve in the mixing without chemical reaction this experimentatio established the relationship between all components in the elastomeric mixture with the final result and the need to create a more objective method and numerically quantifiable measurement of this parameter.

For the process variables (pressure, time, temperature, raw materials and laboratory analysis of product quality) is real-time monitoring elements are controlled within the production process plant, and a database was created to each of the monitored variables.

Once obtained results of 343 process variables monitored in the mixing process with no chemical reaction and the variables of the 33 mixtures of peptized, 240 mixtures of master and 218 results in accelerated mixing to the process with chemical reaction, was determined the optimal time each mixing cycles, finding the variables most cordially impact during the process using the software for statistical process control MINITAB allowing find the optimum operating conditions to reduce the mixing time to a minimum achieving the best results.

According to the above it was obtained for a process based elastomeric copolymer of isobutylene-isoprene optimal mixing time of up to 9 minutes per cycle and a process for chemical reaction with polyisoprene elastomer base; divided into three phases was obtained optimum cycle time for the first step of 4.5 minutes for the second step an optimal time 4.8 minutes and finally for the third step an optimum time of 5.6 minutes.

---

The optimization of processes assessed mixing allows energy savings of 10% of total energy consumption which means a savings of \$ 29,000 per year and provides an opportunity to increase the productivity of the company to produce 2 mixtures more per hour of each the products evaluated.

## Introducción

La industria del hule presenta una ventana de oportunidad muy amplia para la optimización de sus procesos, debido a la naturaleza intermitente de su actividad productiva y cuya eficiencia depende de la eliminación o bien disminución de tiempos muertos entre cada lote de mezclado, para el aumento de la productividad y la maximización de ganancias, reduciendo implícitamente las emisiones al medio ambiente que se generan durante el proceso y a raíz del mismo.

A nivel nacional la industria del hule en los ramos de fabricación de llantas y cámaras así como de fabricación de otros productos de hule, se encuentra distribuida en unidades económicas por estado como se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Unidades económicas de manufactura del hule a nivel nacional

Estado	Número de unidades económicas
AGUASCALIENTES	2
BAJA CALIFORNIA	17
CHIAPAS	1
CHIHUAHUA	9
COAHUILA DE ZARAGOZA	8
COLIMA	1
DISTRITO FEDERAL	32
DURANGO	1
GUANAJUATO	117
GUERRERO	1
HIDALGO	6
JALISCO	61
MÉXICO	36
MICHOACÁN DE OCAMPO	2
MORELOS	6
NUEVO LEÓN	37
PUEBLA	8
QUERÉTARO	12

Estado	Número de unidades económicas
SAN LUIS POTOSÍ	9
SINALOA	2
SONORA	1
TAMAULIPAS	4
TLAXCALA	2
VERACRUZ DE IGNACIO DE LA LLAVE	5
YUCATÁN	4
ZACATECAS	1
Total general	385

Fuente.- INEGI\_DENUE\_21-06-2015

Es importante mencionar que todas las industrias anteriormente señaladas tienen en común la utilización de un mezclador interno Banbury de tipo intermitente involucrado dentro de su proceso productivo, o bien dependen de este proceso para la obtención de su materia prima para la realización de su producto final.

El presente trabajo pretende resolver la problemática de ciclos largos de mezclado que está relacionado al alto consumo de energía, en la producción de láminas de elastómero, para el logro de este objetivo se realizó un estudio del proceso en una empresa, en la cual se evaluó la situación actual del proceso y mediante el estudio de las variables significativas se hizo una propuesta de optimización.

Para llevar a cabo este trabajo se plantearon diversas hipótesis en función del proceso de mezclado con reacción y sin reacción en Banbury tomando en cuenta las variables que permiten el desarrollo y evaluación actual del proceso, como son el aumento de temperaturas, trabajo mecánico en molino, torque máximo y tiempo de mezclado actual, por mencionar algunos parámetros. Lo anterior permitió definir el objetivo principal de optimizar un proceso de mezclado de un producto elastomérico, con reacción y sin reacción química en la fase de mezclado mediante el estudio de sus variables de proceso.

---

# *Capítulo 1. Marco Teórico*

---

El presente capítulo ofrece un panorama general de la industria del Hule, los conceptos básicos , y una breve descripción del proceso de vulcanización y la química involucrada; así como la historia y procesos productivos de la industria del hule.

Para desarrollar los capítulos posteriores dentro de esta tesis se establecen los antecedentes de trabajos e investigaciones acerca del proceso de mezclado, vulcanización y dispersión de los componentes en un material elastomérico, enfocándose principalmente en el proceso de mezclado en Banbury y en el uso del software MINITAB que permitirá la optimización de este proceso.

### **1.1 Hipótesis**

El tiempo óptimo de mezclado para obtener una buena dispersión en un elastómero sin reacción química depende inicialmente de la temperatura, la cantidad de carga que contenga la formulación y los procesos de mezclado.

El tiempo óptimo de los ciclos de mezclado de los elastómeros con y sin reacción química dependerá del tipo y calidad de materia prima alimentada al proceso.

El tiempo y temperatura de mezclado óptimo de un elastómero con reacción química se relaciona inicialmente con la viscosidad de la materia prima que se alimenta al proceso lo que afecta directamente el valor de torque máximo en el material vulcanizado.

### **1.2 Objetivo**

Optimizar un proceso de mezclado de un producto elastomérico, con reacción y sin reacción química mediante el estudio de sus variables de proceso.

### 1.3 Objetivos Particulares

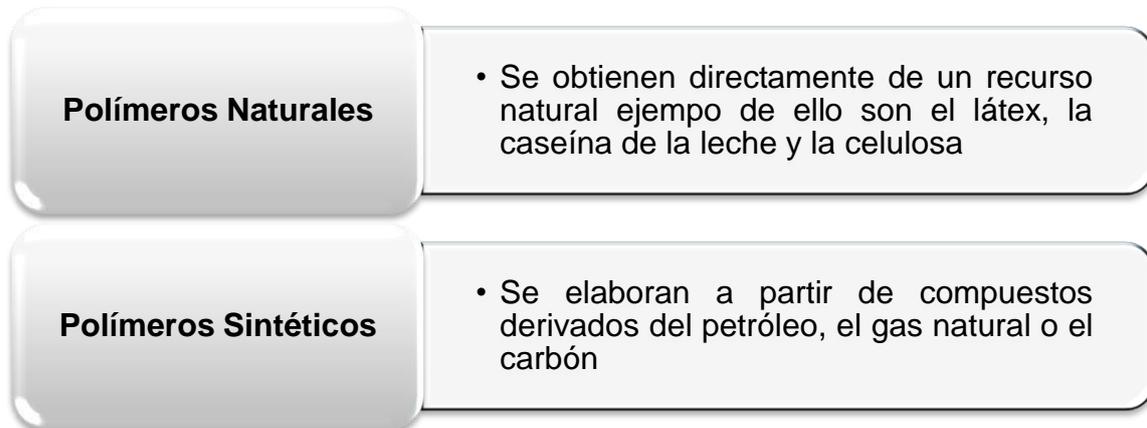
- Estudiar y definir las variables críticas del proceso que permitan disminuir el tiempo de mezclado.
- Establecer las cantidades y condiciones de operación óptimas del proceso de mezclado por medio de diagramas de los procesos y balances realizados por el software de control estadístico de procesos para su optimización.
- Determinar el alcance del software para optimizar el proceso de mezclado de un producto elastomérico con reacción química y un mezclado sin reacción química.

### 1.4 Concepto de Elastómero y la vulcanización

Un elastómero se define, como un material de alto peso molecular perteneciente a la familia de los polímeros plásticos los cuales pueden ser deformados a altas temperaturas pero cuyas propiedades elásticas son desarrolladas posteriormente por la adición de otros materiales de formulación que generan una reticulación (vulcanización) que los hace duros y cristalinos a bajas temperaturas y con propiedades elásticas a temperatura ambiente y hasta su punto de descomposición.

Un elastómero (también conocido como “hule”) es un material macromolecular, en estado vulcanizado que a temperatura ambiente puede ser estirado al menos dos veces su longitud original y recuperar su longitud una vez que se libera la fuerza deformante, sin embargo es importante mencionar que todos los elastómeros son polímeros, pero no todos los polímeros son elastómeros; por lo que es importante abundar en sus diferentes clasificaciones de acuerdo a su origen de extracción que se muestra en la Figura 1.

Por su naturaleza los polímeros se dividen en:



**Figura 1.** Clasificación de los polímeros por su naturaleza[1]

Mientras que por su comportamiento termomecánico así como por su estructura molecular los polímeros son clasificados en termoplásticos, termoestables y elastómeros. Descripción que se muestra en el Figura 2:



**Figura 2.** Clasificación de los polímeros por su estructura[1]

Los elastómeros o hules son materiales que pueden ser deformados por aplicación de una tensión muy baja, pero en general resisten más la compresión. Los hules están formados por polímeros no cristalinos que tienen dobles enlaces, los cuales son puntos de reticulación, casi siempre por vulcanización con azufre. El azufre forma puentes entre las cadenas del polímero y es esto lo que produce la "recuperación" de los hules cuando se les estira y se les suelta. Asimismo, la elongación es una transición entre el desorden y el orden que reduce la entropía del sistema la que se eleva de nuevo cuando cesa la tensión.[2].

La vulcanización se define como un proceso por medio del cual se provocan intercadenamamientos entre las macromoléculas para formar una red tridimensional, por lo que este fenómeno también se define como un proceso irreversible durante el cual un compuesto de hule, sufre un cambio en su estructura química (formación de ligaduras cruzadas "cross-linking") y se hacen menos plástico y más resistente al hinchamiento producido por líquidos orgánicos, mejorando sus propiedades elásticas en un amplio rango de temperaturas.[3]

La vulcanización del hule para la industria sencillamente se define como una transformación de un material pegajoso y flexible en otro no pegajoso, menos flexible y de larga duración debido al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas.[4]

### **1.5 Desarrollo histórico del hule**

El hule ha tenido diversos usos y aplicaciones a lo largo de la historia desde su descubrimiento en tiempos prehispánicos en el México antiguo, y hasta su propagación alrededor del mundo.

El hule se ha visto favorecido en su crecimiento y desarrollo por diversas aplicaciones a través del tiempo debido a la creación de materiales sintéticos que simulan o bien mejoran las propiedades de diversos materiales, permitiendo la creación de nuevos productos principalmente en la industria automotriz que siempre ha ido de la mano con el desarrollo tecnológico mundial, por lo que se revisara el desarrollo histórico de los distintos materiales elastoméricos a través del tiempo (Tabla 2).

**Tabla 2.** Desarrollo histórico del hule

<b>Año</b>	<b>Descubrimiento</b>	<b>Personaje que realizo la aportación</b>
<b>México prehispánico</b>	El hule fue usado en la elaboración de pelotas que se usaban en el juego de pelota Maya que era un juego ritual.	Cultura azteca
<b>1492</b>	Cristóbal Colon llevo consigo a la península ibérica pelotas de hule empleadas por los indios de Haití para jugar, dichas pelotas estaban hechas del exudado de un árbol llamado caoutchouc (Cao- Chu) que significa "árbol que llora"	Cristóbal Colon
<b>1516</b>	Surge la primera mención que se tiene de los árboles de hule data de 1506 en el libro "De Orbe Novo"[5].	Pedro Mártir de Anglería
<b>1751</b>	Realizan el primer artículo sobre el hule en la Academia Real de Ciencias de Francia lo que les recordó a los europeos la existencia del hule natural, logrando con esto que los botánicos de la época nombraran al árbol del que provenía el hule como <i>Hevea brasiliensis</i> .	Charles de la Condamine y Francois Fresneau
<b>1770</b>	Joseph Priestley reporto el descubrimiento del mecánico Edward Naime sobre el efecto borrador que tenía el hule natural (rubout) asignándole así el nombre en lengua inglesa de rubber (hule).	Joseph Priestley

<b>Año</b>	<b>Descubrimiento</b>	<b>Personaje que realizo la aportación</b>
<b>1803</b>	Se construyó en Paris la primera fábrica de artículos de hule que producía bandas elásticas para usar en ligas y tirantes pero estos presentan problemas de pegajosidad	Francia
<b>1820</b>	Se descubre el fenómeno conocido como masticación con una máquina llamada "Pickle" que era seguido de dos molinos horizontales que estaban constituidos por dos rodillos donde el hule se terminaba de masticar	Thomas Hancock
<b>1839</b>	Se descubre que al calentar el hule y adicionar azufre este mejoraba sus propiedades proceso que se denominó con el nombre de "vulcanización"	Charles Goodyear
<b>1876</b>	Para dejar de depender de la producción unitaria de Brasil se recolectaron 70,000 semillas del árbol del hule enviándolas al jardín botánico de Kiev en Londres donde tan solo germinaron 2000.	Henry Wickham
<b>1877</b>	Semillas del árbol Hevea fueron enviadas a Ceilán (SriLanka), Singapur, Malasia e Indonesia alcanzando su máxima distribución por toda Asia para el año de 1880	Sir Henry Wickham
<b>1888</b>	Se inventan los neumáticos para bicicletas con el hule natural. Idea que al extenderse se aplicaría para la fabricación de llantas de autos lo cual inició una nueva era en la industria del hule.	John Boyd Dunlop
<b>1910</b>	El profesor Carl Dietrich Harries de la universidad alemana de Kiel descubrió que el sodio catalizaba la polimerización del 2,3-dimetilbutadieno, dando como producto el hule metilo sintético.	Carl Dietrich Harries
<b>1927</b>	Surge el desarrollo del hule sintético llamado Buna -S (butadieno-estireno)	Karl Ziegler de la Universidad de Heidelberg en Alemania.

Año	Descubrimiento	Personaje que realizo la aportación
1931	La compañía Dupont anuncia el neopreno, que es un hule sintético. producto obtenido a partir del cloropreno.	Wallace H. Carothers
1942	Estados Unidos de América al quedar aislado tras la segunda guerra mundial y se ve obligado a producir grandes cantidades de hule sintético. Situación que aumentaría su producción de hule sintético hasta en 700,000 toneladas disminuyendo su consumo de hule natural	Industria Gubernamental Norteamericana
1943	El copolímero isobutileno- isopreno mejor conocido como Hule butilo, fue introducido comercialmente, inicialmente solo como poli-isobutileno con los nombres de oppanol por BASF y de vistamex por Exxon. pero al presentar problemas de procesamiento años más tarde se descubre que al copolimerizar el isobutileno con el isopreno el material es susceptible de vulcanizarse con azufre al que se le llamo hule butilo (IIR)[6].	BASF Y Exxon

## 1.6 Proceso de mezclado de un producto elastomérico

El proceso de producción de un producto elastomérico consta de varias fases.

**Recepción e inspección de materia prima:** La materia prima que ingresa a la planta es recibida he inspeccionada y aprobada o bien rechazada por el laboratorio de control de calidad.

**Almacenamiento:** Una vez aprobada la materia prima es ingresada y almacenada obedeciendo el control FIFO (primeras entradas, primeras salidas) por sus siglas en inglés.

**Transporte de paquetes de materias primas:** Cada que se recibe una orden de compra se forman los kits o paquetes de materias primas que se requieren para pesar en cada fórmula de producto solicitado.

**Pesado de materias primas por fórmula:** Se realiza el pesado de materias primas (polvos aceites y hules) indicadas en cada fórmula.

**Adicionado de materias primas a Banbury:** Una vez pesadas las materias primas para cada fórmula estas son llevadas al Banbury y adicionadas de acuerdo al método de mezclado.

**Mezclado en Banbury:** Adicionadas al Banbury, las materias primas son mezcladas durante un cierto tiempo de ciclo determinado.

**Homogenizado en molino:** Una vez terminado en ciclo de mezclado esta mezcla es descargada a un molino donde se termina de realizar la homogenización de la mezcla.

**Laminado:** Una vez terminada la homogenización de la mezcla es sacada del molino en forma de láminas.

**Pruebas de laboratorio:** Durante el proceso de laminación se toma una muestra del elastómero para su análisis y pruebas en laboratorio para su posterior liberación de ser aprobado, o bien su detención de ser rechazado el material debido a su incumplimiento de especificaciones.

**Aplicación de antiadherente:** Debido a que el material elastomérico tiene como característica ser "pegajoso" es necesario el uso de un antiadherente para evitar el pegado entre láminas, proceso que se realiza después de laminado el material.

**Enfriamiento:** El proceso de mezclado es un proceso exotérmico por lo que las láminas se reciben calientes y mojadas de antiadherente, y es necesario incorporarlas a un tren de enfriamiento para un proceso de secado.

**Terminado:** En algunos casos las láminas obtenidas requieren un proceso de terminado, generalmente un proceso de corte para su posterior empaçado.

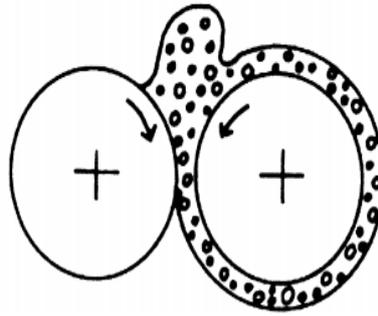
**Entarimado y emplayado:** Se considera la fase final del proceso donde se realiza la fase de empackado y entarimado para su entrega final al cliente una vez evaluado y aprobado por el laboratorio de control de calidad.

La Figura 3 muestra un diagrama donde se ilustran las etapas de producción de una lámina de elastómero.



**Figura 3.** Diagrama del proceso de obtención de elastómeros

La maquinaria que se ha usado para el mezclado y homogenización de los componentes de un compuesto de hule fue en primera instancia un molino de dos rodillos, (Figura 4), cuyo principio de operación consiste en un par de rodillos con ejes dispuestos horizontalmente uno junto a otro, formando una “separación” vertical entre ellos haciendo que el polímero y los aditivos se sometan a esfuerzos altos de corte en dicho lugar al girar los rodillos en direcciones opuestas de donde se obtiene una mezcla homogénea.



**Figura 4.** Molino de rodillos[5]

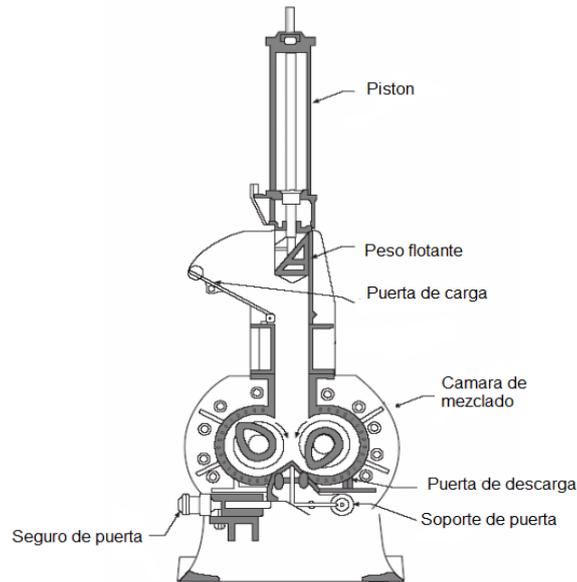
Años más tarde la invención del mezclador interno denominado Banbury, (Figura 5), trajo muchos cambios consigo y es un proceso que se continúa usando bastante hasta nuestros días. En resumen, el mezclador Banbury tiene las siguientes características:

Hay dos rotores de mezclado que giran en sentido contrario uno de otro dentro de una cámara. Cada uno tiene de dos o cuatro “aspas” o alavés que mezclan al elongar al material en las paredes de la cámara. un pistón mecánico mantiene en su lugar a la mezcla, dentro de la cámara.

La uniformidad de la mezcla se logra por una acción de cambio de dirección de flujo que se debe a la diferencia de rapidez de los rotores así como en el sentido que giran.

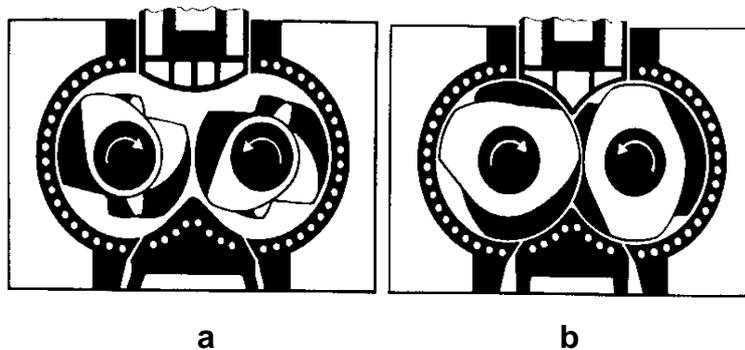
Hay un patrón de flujo complejo dentro del mezclador, con flujo de elongación conforme el material entra al espacio que hay entre los rotores y flujo cortante a medida que sale.

Los rotores y las paredes de la cámara tienen una chaqueta en que circula vapor de agua o agua para calentar o enfriar[5].



**Figura 5.** Componentes de un mezclador interno Banbury[5]

Al revisar el proceso de mezclado también podemos notar que el interior de la cámara de mezclado ha tenido su evolución de manera simultánea, evolución que debe tener en cuenta en los diferentes tipos de rotores que genera dos diferentes tipos de mezclado de tipo "tangencial" y de tipo "intermezclado" (Figura 6).

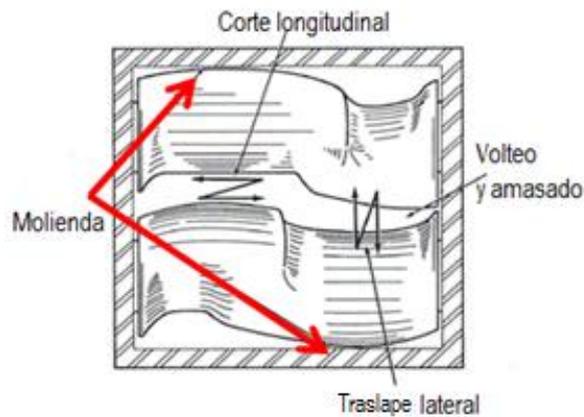


**Figura 6.** Rotores del Banbury a) Tangencial b) Intermezclado

El fenómeno de mezclado depende de la forma del rotor ya que es la que hace que el mezclado sea eficiente, a lo largo del ciclo de mezclado, en los rotores se producen instantáneamente cuatro fenómenos de mezclado, además de la reducción de la viscosidad y el tiempo.

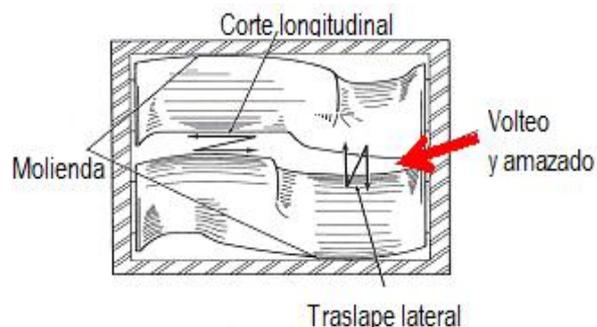
Los fenómenos que se llevan a cabo en los rotores pueden describirse de la siguiente manera. (Figuras 7, 8, 9 y 10).

- Molienda: Es la acción de los rotores friccionando el material contra el diámetro externo del rotor y la cara interna de la cámara de mezclado.



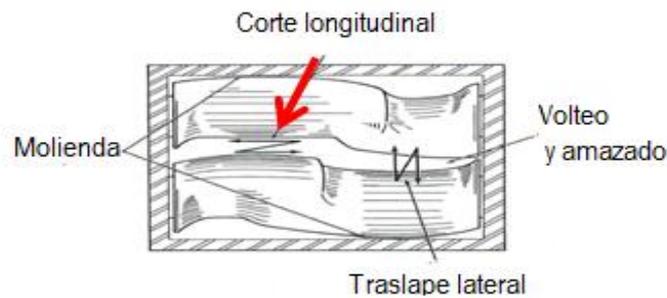
**Figura 7.** Zonas de molienda en los rotores

- Volteo o amasado: Es causado por las puntas del rotor cuando el material que ha sido deformado por la molienda, es llevado al centro de la cámara y luego es liberado, ya que en el Banbury, los rotores tienen diseños especiales, hay un cambio constante de masa y su conformación.



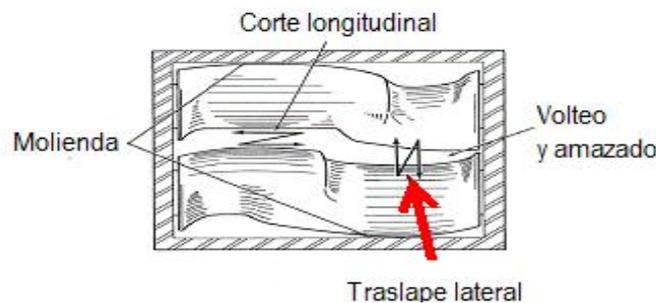
**Figura 8.** Zona de volteo y amasado en los rotores

- Corte longitudinal: Es aparentemente la operación más semejante a la realizada en un molino de rodillos, cuando se corta una tira a lo largo del rodillo y se incorpora nuevamente.



**Figura 9.** Zona de corte longitudinal en los rotores

- **Traslape lateral:** Es la acción en la cual una porción del material en frente de un rotor es empujada hacia el lado opuesto de la cámara, el material es trabajado por todo el frente del rotor hasta que nuevamente es forzada a regresar al otro rotor. La aproximación más cercana a esta condición, es como tener dos molinos trabajando en forma paralela, y las tiras del compuesto van pasando de un molino a otro.[6]



**Figura 10.** Zona de traslape lateral en los rotores.

## 1.7 Química de la Reacción de Vulcanización

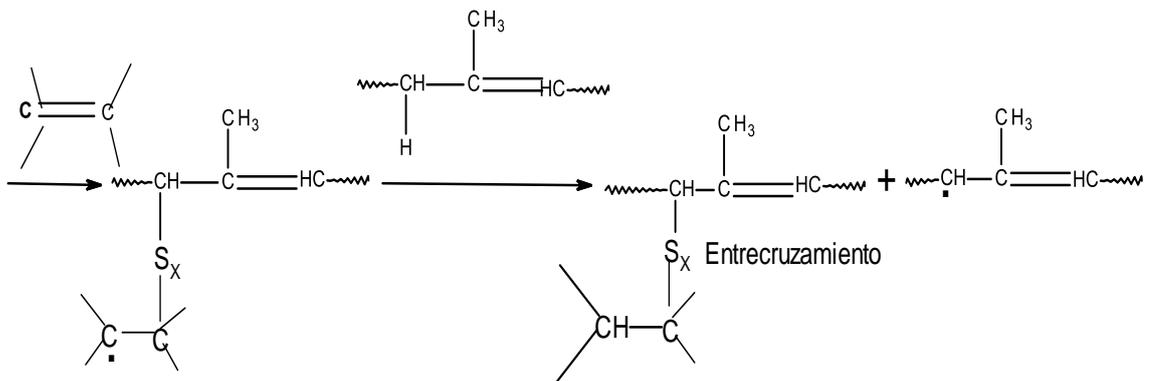
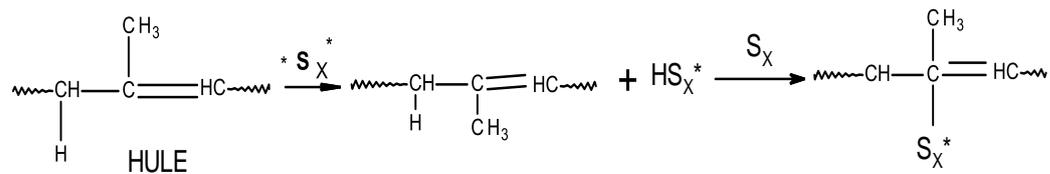
La vulcanización es un proceso con la cual los materiales elastoméricos son generalmente producidos, por una reacción que consiste en la formación de una red molecular de un enlace químico que une cadenas moleculares independientes y tiene como resultado hules que vuelven a su estado original después de una elongación mecánica debido a su estructura entrecruzada. Por lo tanto la vulcanización es una reacción intermolecular que aumenta la fuerza de retracción del hule y reduce la cantidad permanente de deformación remanente después de eliminar la fuerza de deformación existente incrementando la elasticidad y reduciendo la plasticidad.

---

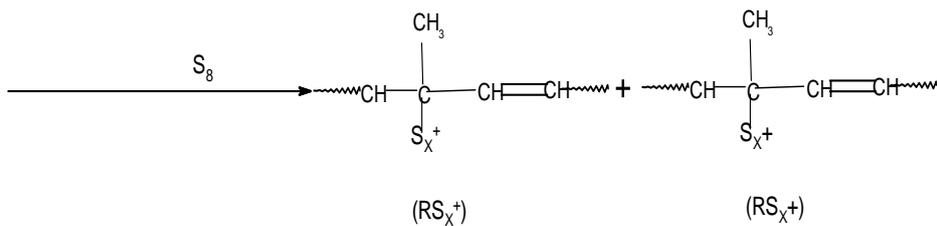
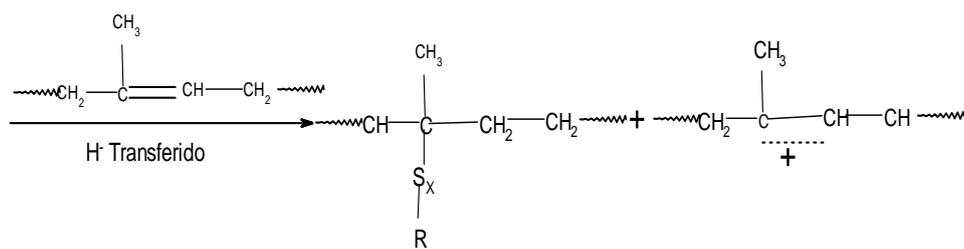
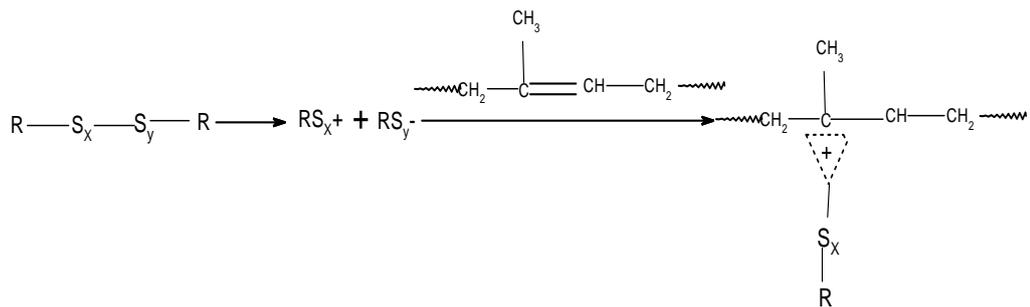
De acuerdo a la teoría de elasticidad del hule, la fuerza de contracción y la resistencia a la deformación es proporcional al número de redes poliméricas que soportan las cadenas por unidad de volumen del elastómero.

La vulcanización usualmente produce aberturas en la red polimérica para la inserción de un agente de entrecruzamiento de enlaces químicos entre las cadenas poliméricas. Este entrecruzamiento puede estar dado por átomos de azufre, enlaces de carbono, radicales orgánicos polivalentes o iones de polímeros metálicos; Por lo que el primer agente vulcanizante fue el azufre utilizado para vulcanizar al hule natural, en condiciones establecidas donde la vulcanización se realizó mezclando 8 partes de azufre por 100 partes de hule y requirió 5 horas a 140°C tiempo que se corrigió tras la adición de óxido de zinc que redujo el tiempo a 3 horas. El uso de aceleradores en concentraciones por debajo de 0.5 partes por cada cien de hule mejoró gradualmente los tiempos y desde entonces se redujo el tiempo a una pequeña parte de entre 2 a 5 minutos.

Los conocimientos de la química de la vulcanización son algo confusos ya que muchas reacciones lentas ocurren en la vulcanización sin ayuda del vulcanizante. Varias de las investigaciones se fundamentan en mecanismos que involucran radicales libres (Figura11) [mecanismo (a)] y otros tienen mecanismos postulados que involucran iones [mecanismos (b)]. [7]



a) Mecanismo de vulcanización por radicales libres



b) Mecanismo de vulcanización por iones

Figura 11. Mecanismos de vulcanización del hule poliisopreno

## 1.8 Cinética Química de los elastómeros

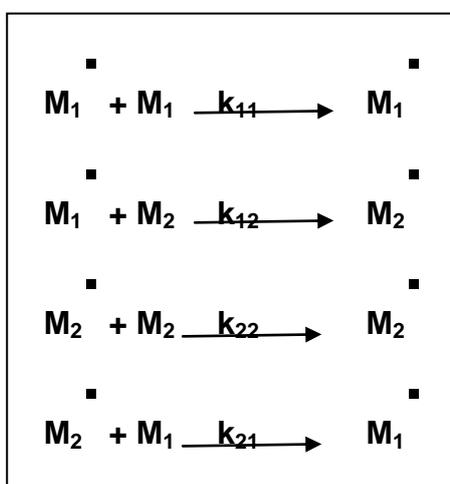
Dentro de los procesos de producción que se estudian se destaca que como ya se ha mencionado anteriormente se llevan a cabo dos procesos de mezclado, el primero sin reacción química donde solamente se realiza una operación de mezclado, donde se incorporan todos los ingredientes de la mezcla y el segundo proceso donde ocurre la reacción química de vulcanización. La base elastomérica de ambos procesos es diferente, por lo que se revisará la cinética de obtención de los polímeros sintéticos, ya que para realizar la propuesta de simulación del proceso donde se lleva a cabo una reacción química será necesario la obtención de una ecuación que describa la velocidad de reacción de la vulcanización aun cuando la base de la mezcla en este caso es el poliisopreno. La cinética de obtención de un polímero sintético que en este caso corresponde a la base elastomérica del proceso sin reacción química es el copolímero isobutileno isopreno que solo se tomará como un ejemplo de la cinética típica de los elastómeros sintéticos.

Para analizar la cinética química de la producción de los elastómeros es preciso revisar la preparación de los distintos materiales elastoméricos dividiéndolos de acuerdo a su origen en naturales y sintéticos. El hule natural (poliisopreno) como su nombre lo indica no involucra una reacción química propiamente para su obtención, debido a que su extracción se da directamente del árbol *Hevea Brasiliensis* mientras que en el caso de los elastómeros sintéticos es necesario una preparación que involucra una reacción química para su obtención.

Dentro de este apartado revisaremos la preparación del hule butilo (hule isobutileno-isopreno) que se obtiene por el método de polimerización catiónica en presencia de un ácido de Lewis, como  $AlCl_3$ , y agua que actúa como co-catalizador.

La temperatura utilizada en la polimerización varía desde - 86° hasta -95 °C ya que entre menor sea la temperatura mayor será el peso molecular del polímero.

La obtención del butilo está dada por la copolimerización del poli isobutileno y el poliisopreno por lo que la cinética estará dada por una de copolimerización típica que involucra un cambio por la mezcla simultanea de dos o más monómeros, situación que ha sido complicada pero no imposible de explicar en el aspecto cinético. En la cadena de adición de polimerización de dos monómeros, independientemente del mecanismo involucrado el recrecimiento de la cadena siempre tiende a ser más reactivo con uno de los dos monómeros. Además hay dos formas de crecimiento de la cadena dependiendo de cual tipo de monómero ocupe el extremo creciente de la cadena. Así pues usando el mecanismo de radicales libres, el más simple ejemplo sería dado por cuatro tipos de propagación y los pasos para esta se describirían en la Figura 12:



**Figura 12.** Mecanismo de radicales libres[7]

Donde  $M\cdot$  y  $M$  se refieren al crecimiento de la cadena y al monómero, respectivamente como antes, mientras que los subíndices se refieren a las dos formas del monómero en la mezcla.

Se puede ver que estas cuatro reacciones de propagación conducen a las cuatro constantes de velocidad de propagación, como se muestra en la Figura 12. Por lo tanto el promedio de consumo de cada monómero puede ser expresado por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial t} = k_{11}[M_1][M_1] + k_{21}[M_2][M_1] \dots \dots \dots Ec. 1$$

$$\frac{\partial[M_2]}{\partial t} = k_{12}[M_1][M_2] + k_{22}[M_2][M_2] \dots \dots \dots Ec. 2$$

Ya que la velocidad de reacción de consumo de los dos monómeros es la que decidirá la composición de la cadena puede ser expresada dividiendo las dos ecuaciones anteriores como sigue:

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1][M_1] + k_{21}[M_2][M_1]}{K_{12}[M_1][M_2] + k_{22}[M_2][M_2]} \dots \dots \dots Ec. 3$$

Desafortunadamente esta ecuación no es tratable de una manera directa, pero si es posible simplificar esto considerablemente mediante la utilización de el "estado estable" con el tratamiento análogo previamente descrito. Esto es hecho asumiendo que la velocidad es igual a las ecuaciones de radicales libres resultando así la siguiente ecuación:

$$[M_2] = \left(\frac{K_{12}}{K_{21}}\right) [M_1] \frac{M_2}{M_1} \dots \dots \dots Ec. 4$$

Al integrar las ecuaciones anteriores tenemos que se genera la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} * \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \dots \dots \dots Ec. 5$$

Donde  $r_1=k_{11}/k_{12}$  y  $r_2=k_{22}/k_{21}$ . Los parámetros  $r_1$  y  $r_2$  son conocidos como "relaciones de reactividad" ya que estos expresan la reactividad relativa de cada una de los dos extremos crecientes de cada cadena de monómeros comparándolos entre sí. De hecho pueden ser considerados como una "homopolimerización" a la que tiende cada tipo de monómero.

La ecuación 5 que se refiere a la composición instantánea del copolímero ( $\partial[M_1]/\partial[M_2]$ ) a una concentración del monómero predominante dada; puede ser usada para la determinación de los valores de  $r_1$  y  $r_2$ , Varios de estos valores han sido reconocidos como valores típicos de estos parámetros como se puede ver en la Tabla 3 donde se ilustran las variaciones de reactividad que predomina más fuertemente. La reactividad relativa, actualmente se expresa por cada uno de los monómeros y esto se puede ver al poner como ejemplo la reactividad de radical estireno.

**Tabla 3.** Variaciones de reactividad predominante en copolimerización con radicales libres de estireno[7]

Monómero $M_2$	$r_1$	$r_2$	Reactividad relativa $1/r_1$
Anhídrido maleico	0.04	0	25
2,5 Dicloroestireno	0.2	0.8	5
Metil metacrilato	0.52	0.48	2
Cloruro de vinilideno	2.0	0.14	0.5
Maleato de dietilo	5.0	0	0.2
Acetato de vinilo	55	0.01	0.02

Así la  $r_1$  y  $r_2$  son valores que permiten varias conclusiones acerca de las composiciones esperadas del copolímero obtenido en cualquier relación de monómero dada.

## **1.9 Trabajos Previos sobre la optimización de proceso de producción de elastómeros**

Se han desarrollado estudios con el fin de establecer el comportamiento y optimización del proceso de mezclado de elastómeros en un mezclador interno Banbury, lo que ha permitido estudiar el agregado ideal de las materias primas y su efecto sobre las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos elastoméricos, encontrado que al variar el orden se producen diferentes efectos sobre el producto final, desde su dispersión hasta su comportamiento durante la vulcanización. La experimentación se enfocó en dos casos de estudio donde se varió el orden de agregado del negro de humo el aceite y los hule químicos conjuntamente con el tiempo de mezclado.

Con la experimentación anterior se logró establecer que el proceso de mezcla de hule afecta a la formación de entrelazamientos del hule y a las propiedades físicas del hule natural vulcanizado.

Estos cambios se ven afectados por el tiempo de masticación y la secuencia de la adición de negro de humo al hule, mientras la viscosidad del hule disminuye con el aumento del tiempo de masticación.

La baja viscosidad del hule es causada al agregar menos negro de humo durante el proceso de mezcla. Por lo tanto, una gran cantidad de negro de humo en la dispersión dentro del hule se encuentra todavía en la forma de grandes conglomerados. En este caso, el negro de humo en la superficie es pequeña, por lo tanto, una pequeña cantidad de moléculas de hule son adsorbidas.

El aumento de la cantidad de negro de humo añadido en las etapas iniciales del proceso de mezcla mejorará su efecto sobre el mezclado del hule y las propiedades físicas.

---

La adición inicial de negro de humo al hule en las etapas iniciales del proceso de mezcla, seguido de la adición de hule químicos, resultan en un mejor mezclado con el hule y mejores propiedades físicas, que con la adición simultánea de negro de humo y hule químicos.

Con la adición inicial de negro de humo, la superficie del negro de humo disponible adsorbe las moléculas de hule de manera más eficaz que cuando el negro de humo y los hule químicos se añaden simultáneamente.

En el caso de la adición inicial de negro de humo seguido por los hule químicos, así como el acto de añadir más negro de humo en las etapas iniciales del proceso de mezcla de hule puede aumentar la cantidad de hule mezclado y las propiedades físicas. Por el contrario, en el caso de la adición simultánea de negro de humo y hule químicos, la cantidad de entrelazamientos disminuye en el hule y algunas de las propiedades físicas aumentan. [8]

Existen estudios que demuestran cómo se relacionan los esfuerzos de deformación con los esfuerzos cortantes en una mezcla elastomérica, dividiendo el mezclado en cuatro regiones que dependen de la temperatura; con esto se encontró que es posible efectuar una dispersión adecuada de la carga en la última región donde la temperatura es la más alta del proceso y la integración de las cargas es más fácil debido a que el caucho empieza a ser reblandecido. La importancia de la compactación es obvia, ya que cuando la compactación es insuficiente, el compuesto se hace muy difícil de manejar; además de que la transmisión de la tensión se vuelve ineficaz haciendo que la dispersión se vuelve deficiente por lo que existe la dificultad en la compactación que usualmente ocurre cuando hay un alto contenido de cargas en la formulación.[9]

Análisis experimentales han encontrado que inicialmente, la mezcla elastomérica se compone de una fase de hule y una fase de aditivo completamente separados. A medida que avanza el mezclado, los aditivos se incorporan como una fase dispersa en el interior del caucho como se muestra en la Figura 13. Los aditivos en partículas sólidas, como negro de humo que por lo general refuerzan la goma y aumentan la viscosidad. Esto hace que el par de torsión aumente rápidamente a un pico de tiempo  $t_b$  que las partículas forman la fase dispersa. El continuo aumento de la temperatura contrarresta este efecto y ambos disminuyen de nuevo hasta que se alcanza un valor de estado estacionario que mantiene hasta el final del ciclo de mezclado en tiempo  $t_d$  [10].

Aunque los detalles del patrón de flujo en una cámara de mezclador interno dependen de las geometrías de rotor y de cámara, los mismos principios se aplican a todos los mezcladores internos. Los rotores móviles causan flujo de arrastre entre la punta de la pala y la pared de la cámara, así como entre el

cuerpo de eje y la pared. Por lo general, el juego en el extremo es de un cuarto a una décima parte de la distancia entre el eje y la pared para que la punta sea la región de la tensión de alta cizalladura que permita los esfuerzos de corte..

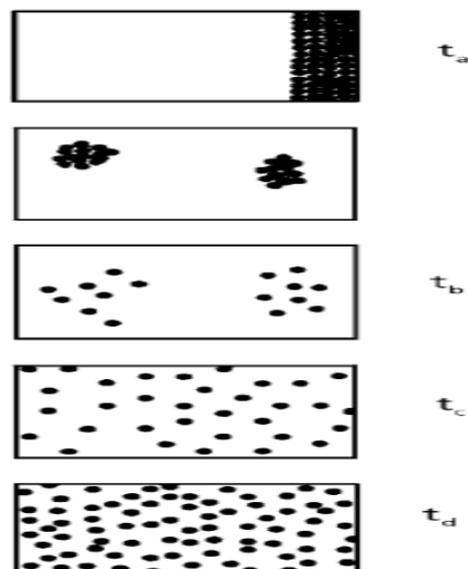


Figura 13. Incorporación de cargas y aditivos

---

Se han establecido modelos adaptativos, los cuales tratan de predecir la viscosidad Mooney con modelos no lineales con algoritmos basados en el método de Mínimos cuadrados parciales ( PLS ) y recursivos de mínimos cuadrados parciales con proceso Gausiano (DRPLS-GP ) [11] ; para el proceso de mezclado, estableciendo su naturaleza de no linealidad entre cada uno de los lotes de mezclado, y la fuerte relación existente con la calidad final del hule mezclado.

Al ser el primer paso en el proceso de fabricación de productos de hule, la calidad del hule mezclado es especialmente importante. El trabajo principal del proceso de mezcla de hule es hacer que el hule crudo se mezcle uniformemente con todo tipo de agentes adicionales utilizando molinos de mezcla de hule.

En los últimos años, se desarrolló una nueva técnica de mezcla de un solo paso para superar las deficiencias con los múltiples pasos convencionales del proceso de mezcla, como: alto consumo de energía, tiempo de ciclo largo y tiempos de reposo largos.

Esta nueva técnica es un gran avance técnico para la disminución del consumo de energía, reducción de emisiones de carbono y desarrollo de la economía. Sin embargo, exige mayores expectativas de la inmediatez y la fiabilidad de las mediciones de la calidad.

La viscosidad Mooney, es uno de los parámetros más importantes, y por lo general se mide fuera de línea con el viscosímetro de disco de cizallamiento a una temperatura elevada, previamente establecida. De acuerdo con el mecanismo de proceso de mezcla de hule, la viscosidad Mooney debe ser medida después de que el hule mezclado haya sido acondicionado por un determinado período de tiempo (normalmente, cuatro horas).

De acuerdo con el mecanismo de trabajo del reómetro y el viscosímetro Mooney, debe haber relaciones subyacentes entre la viscosidad Mooney y los parámetros reológicos. Por consiguiente, utilizando los parámetros reológicos para predecir la correspondiente viscosidad Mooney que sea razonable y posible para reducir el retraso en la medición de la viscosidad Mooney.

En el estudio, que se realizó se utilizaron los parámetros ML, MH, TC<sub>30</sub> y TC<sub>60</sub> como variables de entrada para predecir la viscosidad Mooney. El rendimiento de predicción del método propuesto (DRPLS-GP) y otros tres modelos de regresiones (PLS, SLPR y GP) se evalúan utilizando datos de un tipo de hule mixto que se utiliza para la fabricación completamente de acero del neumático radial. Todos los algoritmos están implementados en Matlab 7.0. con un error de predicción por media cuadrática (RMSEP) y la predicción de la desviación (PD) que se utilizan para evaluar el rendimiento de estos cuatro algoritmos. Las definiciones de RMSEP y PD:

$$RMSEP = \sqrt{\sum (\bar{y}_i - y_i)^2 / n}$$

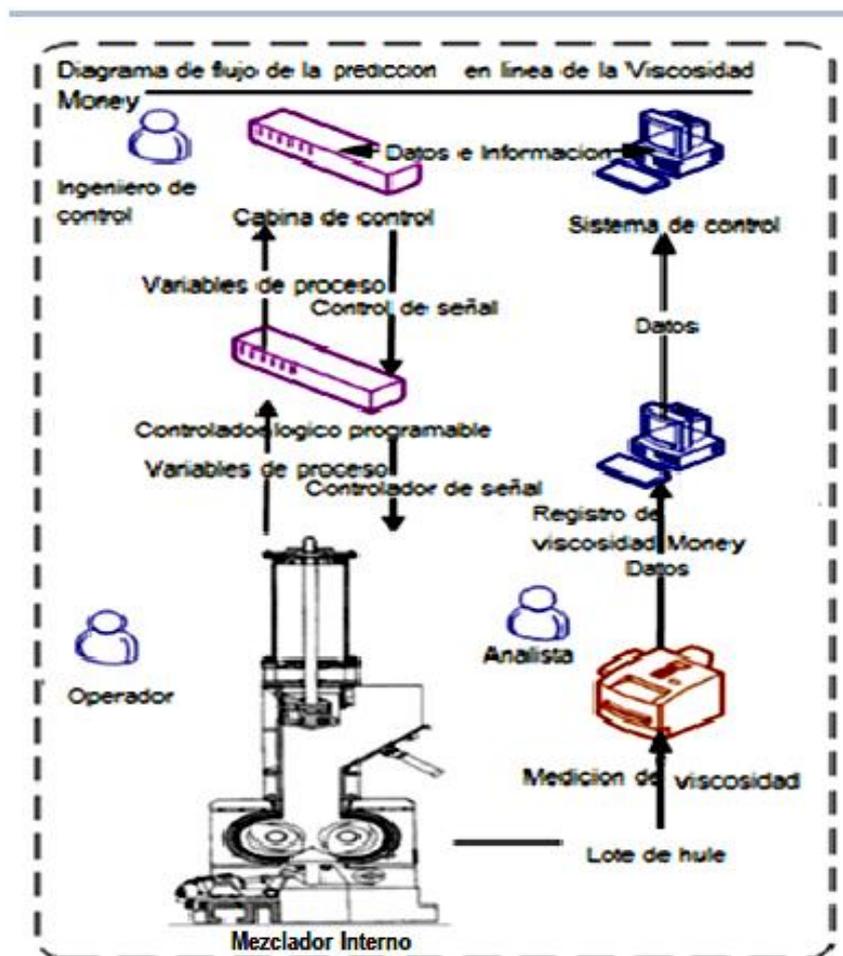
$$PD = |\bar{y}_i - y_i|$$

Donde  $y_i$  es el valor observado de la viscosidad Mooney de la muestra  $i$ -ésima y  $\bar{y}_i$  es el valor predicho correspondiente.

Así pues el proceso de mezcla de hule se consideró como la pieza elemental del proceso de fabricación de todo tipo de productos de hule. La calidad del hule mezclado es un factor clave que afecta en gran medida las propiedades mecánicas de los productos semi acabados y la calidad de los productos de hule. Por desgracia, el gran retraso de medición de la viscosidad Mooney-limita en gran medida la eficiencia del control de procesos de mezcla de hule debido el tiempo de reposo del hule requerido antes de realizar la prueba.

En el estudio se desarrolló un novedoso modelo de predicción adaptativo no lineal de la viscosidad Mooney usando parámetros reológicos basadas en el algoritmo DRPLS-GP.[11] Estableciendo el uso de los parámetros reológicos como las variables de entrada, a la viscosidad Mooney. Al optimizar el factor de cálculo de reducción de este modelo, el fenómeno de "saturación de datos" se podría evitar con éxito sin descartar la información útil de las muestras antiguas, la relación no lineal entre la viscosidad Mooney y parámetros reológicos también podrían estimarse con éxito.

El modelo anterior se ha adaptado a un proceso real generando el diagrama de flujo a un proceso de mezclado industrial como el mostrado en la Figura 14.



**Figura 14.** Diagrama de flujo de predicción de la viscosidad Mooney en línea en un proceso de mezcla de hule industrial. [12]

---

Otro de los parámetros que se ha estudiado para su control de proceso es el desarrollo de modelos que permitan relacionar los parámetros reométricos con la dureza de la mezcla, propiedad que también es requerida para el análisis y liberación de producto terminado, dicho proceso de análisis requiere que la muestra sea preparada mediante un proceso relativamente largo por lo que se desarrolló un modelo basado en Q.

El estudio se enfoca en la medición de cinco parámetros reológicos para el hule: MH, ML, TC<sub>30</sub>, TC<sub>60</sub> y TC<sub>90</sub>.

El modelo estadístico Q (también llamado error de predicción al cuadrado, SPE) es uno de los parámetros de control más utilizado en el control estadístico de procesos donde se evalúa la información de la variación que no está capturada por el modelo establecido para mejorar la eficiencia del seguimiento estadístico del proceso definiendo los límites de control en el proceso de mezclado del hule por lo que se propone un modelo de predicción de la dureza usando los parámetros reológicos como predictores. Logrando reducir el tiempo de la prueba entre 2 a 4 horas a solo 2 minutos.[13].

Una de las cuestiones evaluadas[14] se relacionan con la influencia de la temperatura de vulcanización del curado, la cinética y las propiedades micro estructurales del hule natural donde se determinó la cinética de reacción de una mezcla prueba con azufre como agente vulcanizante logrando determinar el volumen de reticulación dentro del polímero.

El trabajo realizado fue enfocado en el efecto de la vulcanización de hule natural / hule estireno butadieno, mezclas inmiscibles que fueron preparadas en solución y vulcanizadas a dos diferentes temperaturas de vulcanización (433 K y 443 K). Los estudios de cinética se realizaron utilizando reometría en diferentes temperaturas de curado.

---

Los datos obtenidos de las curvas reométricas se analizaron mediante un modelo bien reconocido que tiende a tener en cuenta el efecto de reversión una vez que el tiempo para alcanzar su máximo en las curvas de reómetro es superado. [14]

Con lo anteriormente expuesto se pone en evidencia la necesidad de desarrollar modelos de optimización para el proceso de mezclado de hule, particularmente para la reducción de sus ciclos de mezclado.

### **1.10 Aplicación de un software de optimización en un proceso de Mezclado de elastómeros**

Es necesario enfocar los esfuerzos de optimización específicamente en el proceso de mezclado en Banbury y molino, ya que es considerado como el corazón del proceso productivo para la obtención de un elastómero utilizando

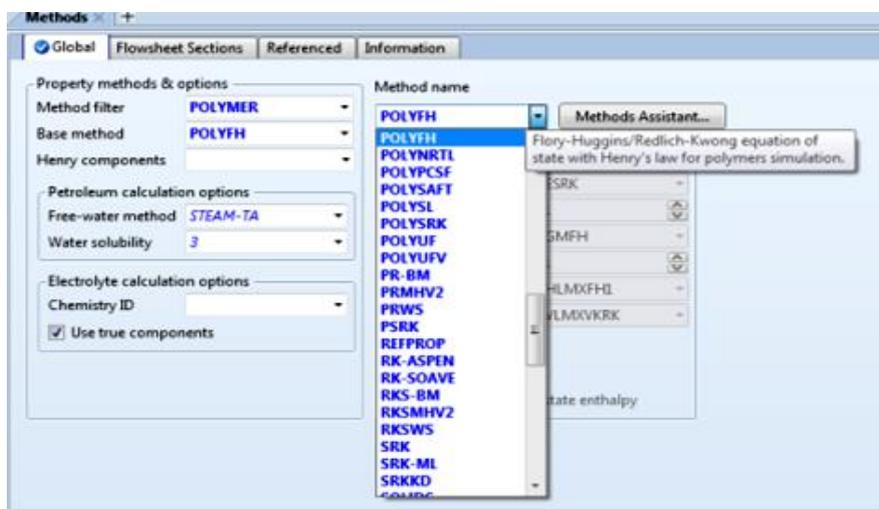
como metodología principal las herramientas estadísticas de las variables de proceso, conocimientos de la cinética de las reacciones que involucra el proceso y la aplicación final de la optimización que permitirá darle forma al conjunto de dichas variables para el proceso de mezclado con reacción y sin reacción química.

Existen diversos optimizadores de procesos que se utilizará para determinar los parámetros adecuados de un proceso de producción, entre los que se encuentran los que dependen de la estadística como es el caso de MINITAB y aquellos que depende de la obtención de parámetros reales de un determinado proceso para que se optimicen posteriormente en un simulador de proceso como ASPEN.

Usando el simulador ASPEN como una herramienta para la optimización de un proceso de mezclado de elastómeros, debido a la naturaleza intermitente del proceso, la simulación sería realizada mediante la representación de equipos y fases del proceso de producción real de un elastómero.[15]

En el simulador ASPEN existen un módulo especializado en polímeros, que sería esencial para el desarrollo de la simulación del proyecto, ya que los elastómeros de estudio presentan dos fases, la fase sólida representada por los sílices, silicatos, hules, anti oxidantes, anti ozonantes y la fase semilíquida representada por los aceites que facilitan la mezcla y homogenización de los materiales para la obtención del producto final.

Para el desarrollo de la simulación del proceso de producción de los dos elastómeros de estudio el software ASPEN requeriría que se asigne un modelo termodinámico que se adapte a las características del proceso de mezclado [16] o bien mediante los diversos modelos que posee el simulador para establecer el comportamiento termodinámico de la mezcla en el proceso de mezclado. Los distintos modelos termodinámicos, disponibles en el simulador cuentan con sus propias características de uso y comportamiento. Ejemplo de los modelos termodinámicos que existen en simuladores como ASPEN se muestran en la Figura 15

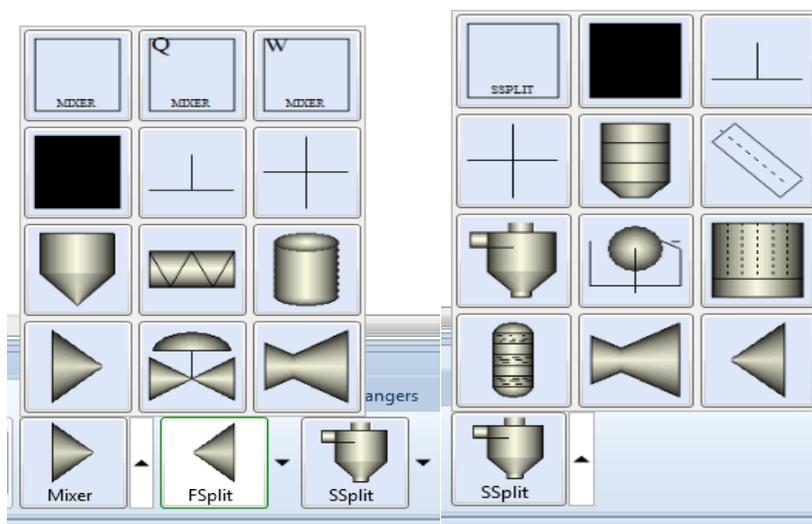


**Figura 15.** Modelos termodinámicos para polímeros disponibles en ASPEN [17]

Es posible realizar diagramas de flujo para la representación del proceso de mezclado de los elastómeros, y su posterior simulación de mezclado ya que este requiere de una fase sólida y una fase líquida, fenómenos que con los equipos de la Figura 16 se pueden representar de manera indirecta en los equipos de mezclado del simulador que permite las especificaciones de fase mostradas en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Especificaciones de fase permitidas en un mezclador

Fase válida	Sólidos	No. de Fases	Libre de agua	Fase
Solo vapor	Si o no	1	No	V
Solo líquido	Si o no	1	No	L
Vapor- líquido	Si o no	2	No	-
Vapor líquido-líquido	Si o no	3	No	-
Líquido libre de agua	Si o no	1	Si	-
Vapor- líquido libre de agua	Si o no	2	Si	-
Solo sólido	Si	1	No	S



**Figura 16.** Equipos disponibles en ASPEN para la simulación de un proceso de mezclado

Un modelo de optimización estadístico que es factible de usar para el proceso de mezclado en Banbury es el modelo 2k de la aplicación MINITAB, ya que este software es capaz de encontrar el efecto de las variables que afectan directamente en la obtención del producto final mediante diagramas de Pareto, o bien por medio de gráficas de optimización obtenidas a partir de los resultados extraídos de la estadística de un proceso real; encontrando los valores óptimos mediante diversos métodos numéricos que relacionan las variables del proceso entre sí como se pueden ver en la Figura 17.

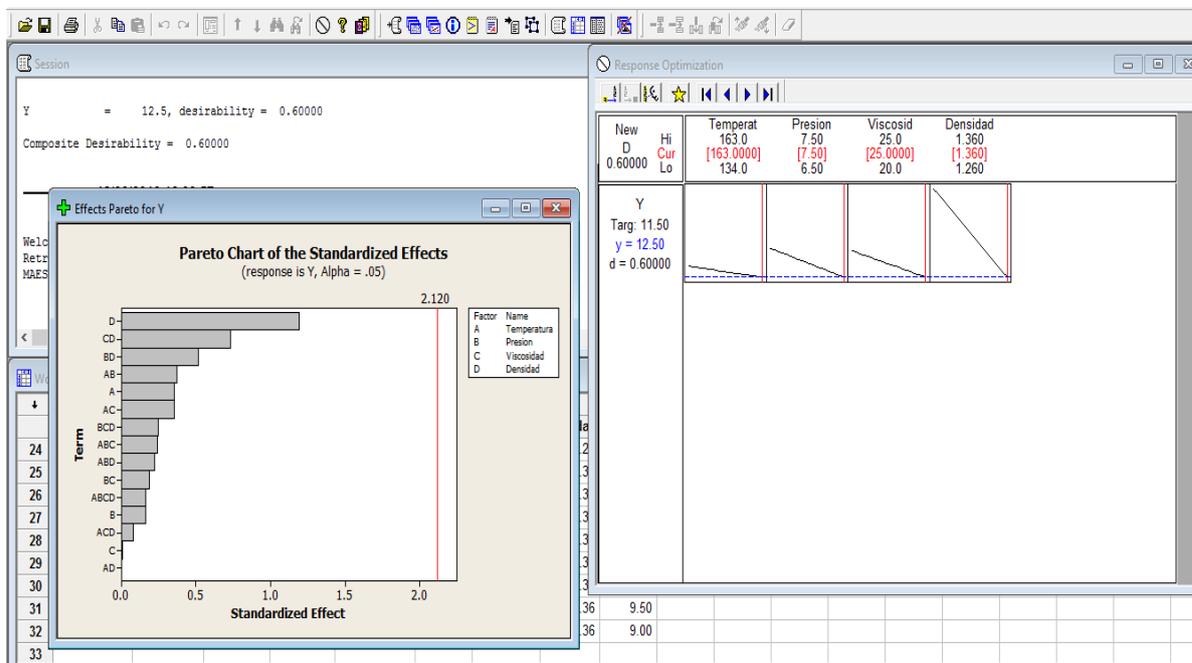


Figura.- 17 Modelos de optimización de MINITAB

---

## *Capítulo 2. Materiales Equipos y Métodos*

En este capítulo se realiza una descripción de los equipos utilizados para el proceso de análisis de las características físicas y mecánicas del hule; que servirán para evaluar y definir los parámetros de control que permiten la obtención del producto final, estas pruebas se realizan bajo distintas normas ASTM que establecen el método de preparación y tratamiento de la muestra; en la que se realiza el ensayo y que sirven para determinar la calidad y desempeño del producto final.

## 2.1 Materiales

Para llevar a cabo el estudio es necesario definir las materias primas usadas en los dos procesos de generación de los productos finales y establecer la diferencia entre un proceso sin reacción química y con reacción química.

El proceso al que se ha denominado sin reacción química (máster); consiste solamente en la adición y mezcla de diversos agentes (hule, antiozonantes, agentes de flujo, cargas antioxidantes también denominados "hule químicos" y plastificantes) que componen el polímero final.

El proceso que se ha denominado con reacción química (acelerado); consiste en un proceso de tres etapas la primera etapa requiere únicamente de un agente de flujo o peptizante físico que se le adiciona al hule, se continúa con una segunda fase sin reacción idéntica a la que se estudia en el producto sin reacción química donde también se genera un máster, al que posteriormente se le agregan agentes aceleradores que iniciaran la reacción química de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas marcando el inicio del proceso de vulcanización.

Uno de los puntos más importantes que se debe mencionar en la producción de un elastómero es su formulación, la cual dará las propiedades del compuesto final y en el caso de los productos que se estudian en esta tesis, ambos tienen una composición y una base elastomérica diferente; ya que ambos elastómeros tienen múltiples usos y aplicaciones; una vez terminado su proceso de vulcanización. La empresa en donde se realiza el estudio no lleva a cabo la vulcanización del producto final, pero el producto generado (Ver Figura 18) se usa como materia prima para realizar un producto final como por ejemplo perfiles, mangueras, bandas y ligas.



**Figura 18.** Producto final laminado

Un elastómero no presenta el mismo comportamiento que un plástico en cuanto a su formulación debido a que un hule requiere de varios compuestos para su obtención final y en este caso las materias primas usadas para el primer compuesto, así como sus proporciones son indicados en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Composición del producto sin reacción química (máster)<sup>1</sup>

Nombre técnico	% Componente
Copolímero isobutileno-isopreno	28
Carbón (Negro de humo)	6
Silicato de aluminio hidratado $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	46
Aceite naftenico (Aceite mineral refinado)	14
Acido esteárico	3
Parafina	2
Dióxido de silicio $SiO_2$	1

Para la elaboración del producto con reacción química se requieren de tres fases o pasos, los cuales constan de diferentes materias primas para cada uno de ellos; el primer paso es la elaboración del peptizado seguido del máster o fase sin reacción química que consiste solo en un mezclado en ambos casos y cuyas materias primas y proporciones son mostradas en las Tablas 6 y 7.

**Tabla 6.** Composición del peptizado de poliisopreno (peptizado)<sup>2</sup>

Nombre técnico	% Componente
Poliisopreno	99.69
Mezclas de ácido graso de saturación de zinc	0.31

<sup>1</sup> La formula aquí presentada fue modificada por seguridad y confidencialidad de la empresa

<sup>2</sup> La formula aquí presentada fue modificada por seguridad y confidencialidad de la empresa

**Tabla 7.** Composición del primer paso del producto con reacción química (máster)<sup>3</sup>

Nombre técnico	% Componente
<b>Poliisopreno (peptizado)</b>	42
<b>Carbón</b>	39
<b>Aceite aromático</b>	9
<b>Ácido esteárico</b>	1
<b>Óxido de zinc</b>	4
<b>N- (1,3 - dimetilbutil) -N ' fenil- fenilendiamina</b>	4
<b>2-mercapto-benzimidazol</b>	0.4
<b>2,2,4 trimetil-1,2-dihidroquinoleina</b>	0.6

La tercera fase o paso de la producción de este compuesto a la que denominamos (acelerado), requiere como materia prima el producto obtenido en el paso anterior(máster) al cual se le adicionan las siguientes materias primas que generaran los agentes entrelazantes para la vulcanización, en su respectiva proporción como se muestra en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Composición del segundo paso del producto con reacción química (acelerado)<sup>4</sup>

Nombre técnico	% Componente
<b>Máster</b>	97
<b>Azufre</b>	1.5
<b>N-ter-butil-2-benzotiazol sulfonamida</b>	0.65
<b>67% dialquil ditiofosfato de zinc y 33% sílice</b>	0.35
<b>80% Derivado de sulfonamida y 20% aglutinante elastómero como agente dispersante</b>	0.5

<sup>3</sup> La formula aquí presentada fue modificada por seguridad y confidencialidad de la empresa

<sup>4</sup> La formula aquí presentada fue modificada por seguridad y confidencialidad de la empresa

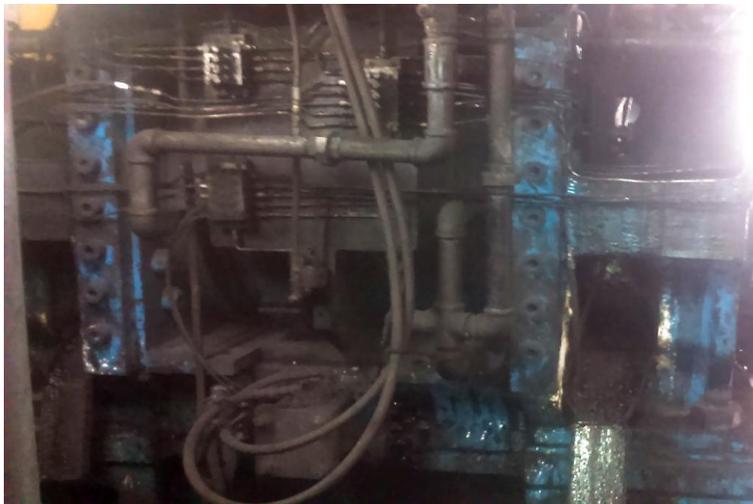
Adicionalmente se usa para cada prueba de viscosidad y reometría papel mayla o bien polipropileno cubriendo la muestra para evitar el daño en los equipos por derrame del material.

## 2.2 Equipos

Para evaluar la calidad de los productos elaborados por la empresa es necesario efectuar pruebas para verificar su calidad y para ello se utilizan distintos equipos donde se realizan las pruebas o ensayos de calidad que evalúan las propiedades de cada producto. Estas propiedades se emplean para el desarrollo del estudio y por ello se describen más ampliamente en esta sección.

Para realizar la operación de mezclado se revisara las características del equipo Banbury donde tiene lugar cada una de las diferentes operaciones de mezclado.

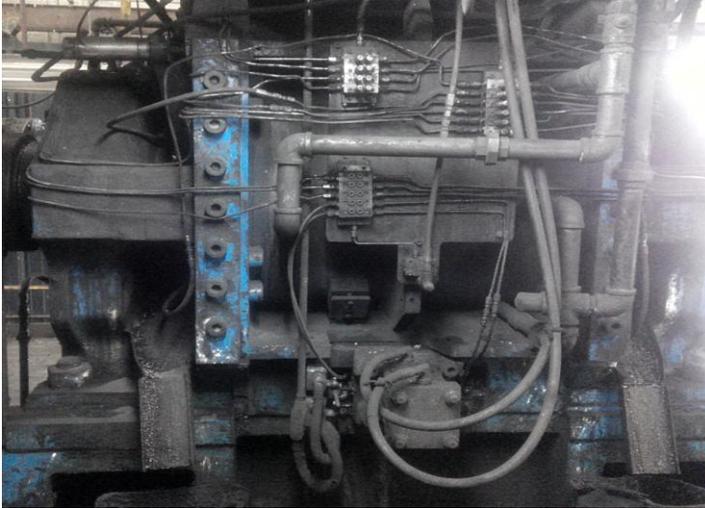
Para el mezclado donde no hay ninguna reacción química se usa un Banbury con una cámara de mezclado cuyas características se muestran en la Figura 19.



Volumen:75 litros  
Velocidad: 32 a 38 RPM  
Tipo de alabe tangencial

**Figura 19.** Mezclador interno Banbury de mezclado sin reacción

Para el mezclado con reacción química el mezclador Banbury cuenta con las siguientes características mostradas en el Figura 20.



Volumen:250 litros  
Velocidad: 20 RPM  
Tipo de alabe tangencial

**Figura 20.** Mezclador interno Banbury de mezclado con reacción

### **2.3 Propiedades de procesabilidad**

Las propiedades de procesabilidad de los compuestos elastoméricos se definen como aquellas que predecirán el comportamiento que se dará durante su proceso de termo formación de un producto de hule, estas serán medidas mediante características como la viscosidad Mooney, las propiedades reométricas y la dispersión de las cargas en el compuesto de hule.

Las propiedades de procesabilidad de un compuesto elastomérico son evaluadas por distintos equipos de prueba entre los que se encuentran los Reómetros y Viscosímetros. Para el desarrollo de esta tesis describiremos principalmente equipos para la medición de propiedades reométricas (MDR), Viscosidad Mooney evaluado con rotor largo.

Cada una de las pruebas que se realizan a los compuestos elastoméricos, está regida por normas ASTM específicas, con la finalidad de que el compuesto cumpla con las propiedades para las cuales fue diseñado.

### 2.3.1 Determinación de la viscosidad Mooney

Inicialmente la viscosidad está definida como la oposición que presentan los materiales a fluir, por lo que en el caso de los compuestos elastoméricos este concepto está ligado al comportamiento que los elastómeros tendrán dentro del proceso de termo formado y prevulcanizado para el cual está destinado.

El proceso de determinación de la viscosidad esta generalmente indicado para compuestos que aún no se encuentran acelerados, es decir que aún no se les adicionan los agentes químicos que permitan su vulcanización y cuya prueba se realiza en un viscosímetro Mooney MV 200 (Figura 21).

Las unidades en las que se expresa la viscosidad son unidades Mooney y estas dependerán del tiempo y la temperatura a las cuales se exponga el elastómero, así pues si por ejemplo se realiza una prueba de viscosidad a un elastómero a 100 C y el resultado obtenido es un ML 1+4 = 50 esto significara que el elastómero evaluado tiene una viscosidad de 50 unidades Mooney que fue evaluado con un rotor largo (Figura 22 b), con un minuto de precalentamiento y 4 minutos de trabajo de torque ejercido dentro del equipo.

En cambio si por ejemplo la prueba que se realiza al elastómero y arrojará un resultado de MS 1+8 =50 esto significaría que la prueba fue realizada con un rotor corto (Figura 22 a), que requirió un minuto de precalentamiento y tuvo 8 minutos de trabajo de torque en el viscosímetro. Tipos de rotores usados en un viscosímetro, mostrados en la Figura 22.



**Figura 21.** Viscosímetro Mooney MV 200



Rotor montado



**a)**

Rotor corto

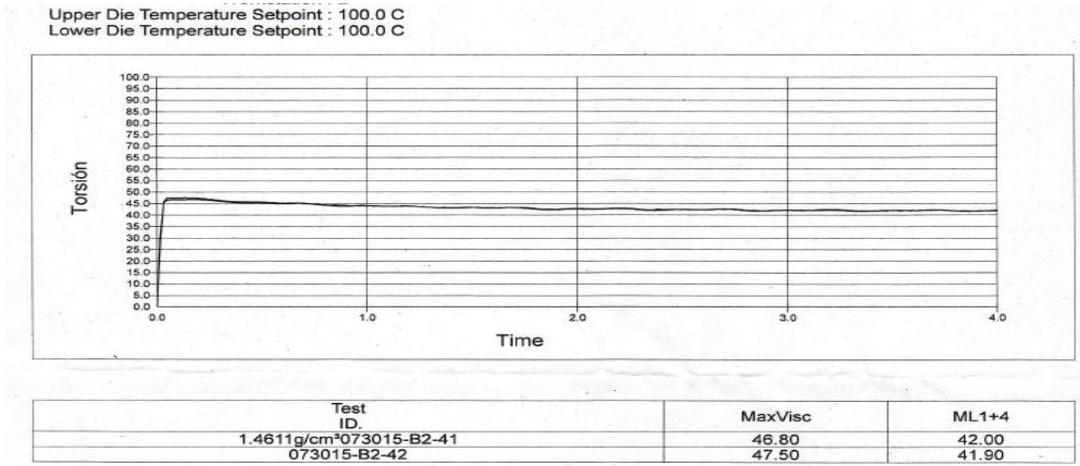


**b)**

rotor largo

**Figura 22.** Tipos de rotores para determinación de viscosidad Mooney

Para realizar esta prueba se unificaron los criterios de evaluación en la industria del hule realizando esta prueba de acuerdo al método ASTM D-1646-03 "Método de prueba para la viscosidad del hule, mitigación de esfuerzos, y características de la pre vulcanización (Viscosímetro Mooney)"[18], norma que señala el procedimiento que se debe seguir para el tratamiento y evaluación de la muestra, cuyo resultado es presentado por el viscosímetro mediante la gráfica de la Figura 23 que nos indica que la muestra fue evaluada a 100°C durante 4 minutos con un rotor largo, tal como se evaluaron todas las muestras de viscosidad para el compuesto sin reacción química.



**Figura 23.** Gráfica ejemplo de viscosidad Mooney

### 2.3.2 Determinación de la dispersión en el elastómero

La dispersión en los compuestos elastoméricos es una de las características esenciales para el buen desempeño de la pieza final vulcanizada, ya que se ha comprobado de acuerdo a la experiencia de las diversas plantas de vulcanización que las propiedades mecánicas son afectadas o bien beneficiadas por esta característica.

La dispersión en el caso de estudio solo es determinada mediante un microscopio óptico marca Olympus con lentes de 10,20, 50 y 100 aumentos mostrado en la Figura 24.



**Figura 24.** Microscopio óptico.

Desgraciadamente este método puede ser considerado subjetivo debido a que la medida de este parámetro es meramente la apreciación de imágenes como las de la Figura 25, donde la dispersión se clasifica de acuerdo a la rugosidad que se pueda apreciar o bien este parámetro puede ser evaluado mediante la norma ASTM D 2663 que indica los diversos procedimientos para evaluar cuantitativamente esta característica.

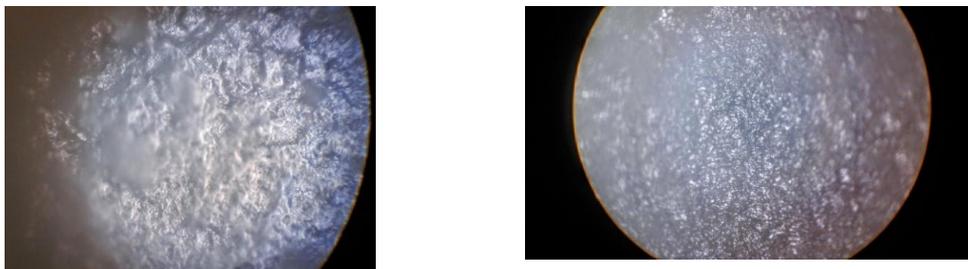


Figura.- 25 Micrografías de la dispersión en un elastómero

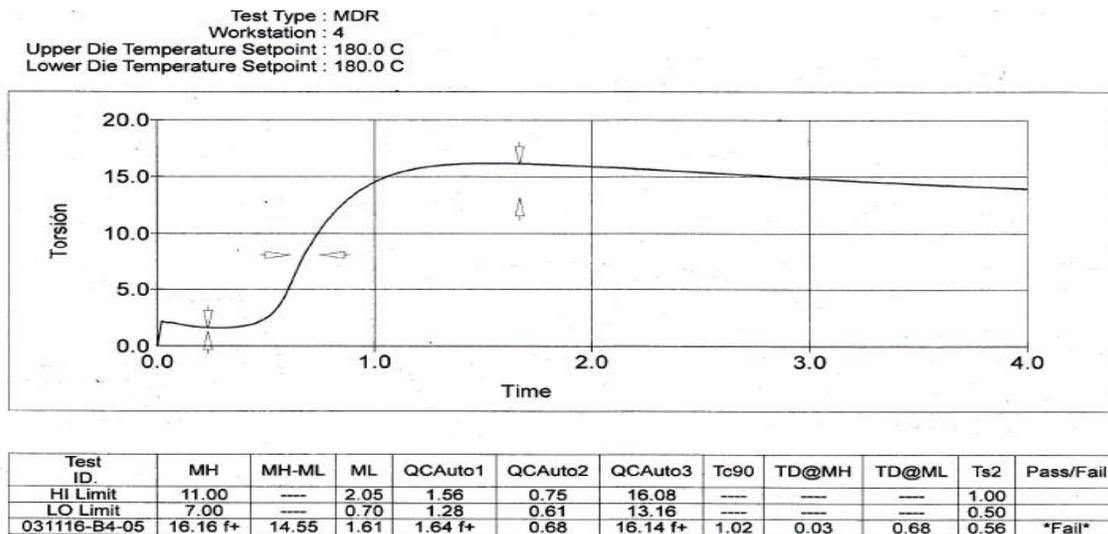
### 2.3.3 Determinación de las propiedades Reométricas

Las reometrías son un método que permite monitorear el proceso de vulcanización de un elastómero; los equipos usualmente usados son los reómetros de disco oscilatorio o los de disco móvil. (Figura 26) donde se realizaran las pruebas del proceso de estudio.



Figura 26. Equipo Reómetro de disco móvil con discos móviles (MDR)

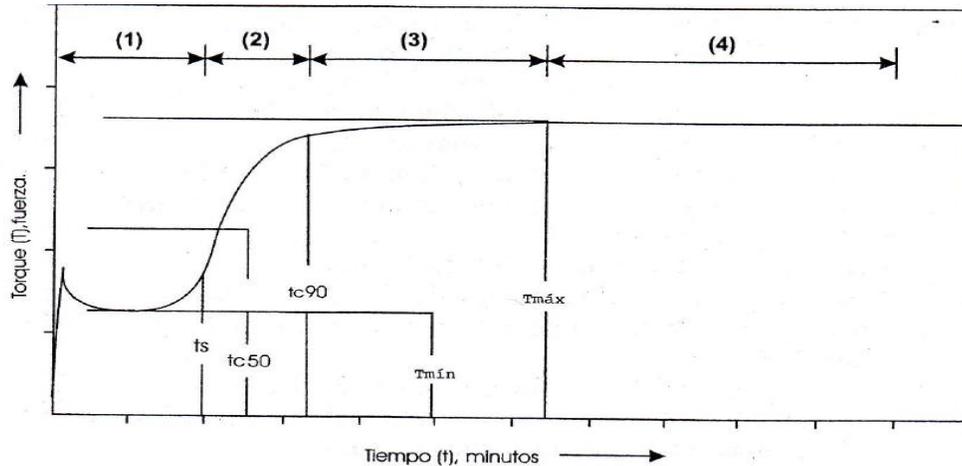
El proceso de reometría consiste en exponer a un compuesto de hule que va a ser vulcanizado a deformaciones periódicas debido a la oscilación del rotor o de un disco en una cámara, a una temperatura determinada en la cual, se detecta la fuerza o torque necesario para producir la deformación, lo anterior también es definido como la fuerza que opone el elastómero a la oscilación del disco, lo que produce una curva de vulcanización. En la Figura 27 se muestra la torsión en función del tiempo de la reacción de vulcanización en donde se pueden también apreciar las condiciones de prueba de todas las determinaciones realizadas en las muestras del compuesto con reacción química a 180°C durante 4 minutos.



**Figura 27.** Curva reométrica ejemplo de vulcanización típica

Las curvas reométricas o de vulcanización obtenidas en los reómetros proporcionan información muy importante, adicional al hecho de conocer el tiempo de vulcanización reométrico, a la temperatura a la cual se realiza la prueba como un proceso isotérmico. Las curvas obtenidas en los equipos mencionados son el resultado de graficar el torque o fuerza necesaria para deformar el compuesto de hule contra el tiempo transcurrido.

Cada una de las regiones de la gráfica de la Figura 28 proporciona diferente información acerca del desarrollo de una vulcanización.



**Figura 28.** Regiones de vulcanización de una curva reométrica

Para comenzar se requiere de una fuerza inicial para deformar el compuesto, que va disminuyendo hasta llegar a un mínimo ( $T_{\min}$  o ML) cuando ya se ha alcanzado la temperatura de prueba; a medida que inicia la reacción de vulcanización y debido a la reticulación que se está llevando a cabo, se requiere mayor fuerza para la deformación hasta llegar a un máximo ( $T_{\max}$  o MH) en donde la curva puede estabilizarse o bien se puede presentar una caída después de llegar al valor máximo que se conoce como reversión. El torque mínimo  $T_{\min}$  observado en la Figura 28 se relaciona con la viscosidad del compuesto. Dependiendo del sistema de vulcanización seleccionado el inicio de la reacción puede ser ajustado para ser rápido o retardado. Lo anterior dependerá fundamentalmente del tipo de artículo de hule que se va a vulcanizar.

El tiempo  $t_s$  conocido como tiempo de quemado es el tiempo que se tarda en alcanzar un incremento  $\Delta T$  arriba del valor  $T_{\min}$  y permite definir el inicio de la reacción de vulcanización; comúnmente el incremento se toma como 1 o 2

---

Unidades indicándolo como  $t_{s+1}$  ó  $t_{s+2}$ . Este rango de tiempo (1) indica el periodo en el cual el compuesto de hule puede fluir y por tanto está relacionado con su procesabilidad a una determinada temperatura.

La pendiente de la curva de vulcanización es una medida de la velocidad de la reacción de vulcanización. Las constantes de velocidad de la reacción pueden ser calculadas de los tiempos de reacción  $t_c$  y el torque  $T$  correspondiente. Generalmente se refiere una velocidad de vulcanización rápida.

El rango de vulcanización deficiente (2) ó sub vulcanización comprende desde  $t_{s1}$  hasta  $t_{c90}$  no pudiéndose obtener en este rango de tiempo propiedades completamente desarrolladas en el artículo vulcanizado.

Por lo anterior se requiere vulcanizar en el rango de tiempo que comprende la región de vulcanización óptima (3), en el cual se logra el mayor número de entrecruzamientos por unidad de volumen (densidad de reticulación) la cual depende de la cantidad de agente vulcanizante, su actividad y tiempo de reacción.

Las propiedades físicas individuales alcanzan su valor óptimo a diferentes tiempos de vulcanización. Por ejemplo los valores de elasticidad y deformación por compresión son óptimos en la región del inicio de la sobre vulcanización (4), mientras que la resistencia al desgarrar muestra su valor máximo en la región de baja vulcanización.

En la región de sobre vulcanización (4) el torque requerido para la deformación puede permanecer constante; y para ciertos casos como en el hule natural e isopreno puede disminuir presentando reversión teniendo una disminución de las propiedades mecánicas.

---

Todas las propiedades mecánicas deberán ser similares si las curvas reométricas son similares y esto se cumplirá siempre y cuando la formulación del elastómero se mantenga constante.

La amplia aplicación de los reómetros en línea en las prácticas de procesos de mezcla de hule hace posible la obtención de los parámetros reológicos dentro de 2 a 5 minutos.

La norma bajo la que se realiza la prueba tanto de reometría como para la preparación de la muestra como para la calibración del equipo es la norma ASTM D 5289 "Método de prueba estándar para las propiedades de vulcanización del hule con reómetros de discos móviles".

## **2.4 Propiedades mecánicas en el elastómero**

Las propiedades mecánicas de un elastómero se determinan una vez vulcanizado el elastómero ya que dicha reacción modifica de manera considerable las propiedades de un compuesto de hule. El modulo, la dureza, las propiedades elásticas y la resistencia al hinchamiento con solventes se modifican con el grado de vulcanización.

### **2.4.1 Propiedades de elasticidad (módulo, tensión, elongación y desgarre)**

*Módulo.*

En el caso de los hules, se ha llamado así al esfuerzo ( $\text{Kg/cm}^2$ ) necesario para alcanzar una deformación dada. Por ejemplo se ha llamado así al esfuerzo necesario para alcanzar 300% de elongación.

---

### *Tensión.*

A diferencia del módulo y la dureza, la tensión aumenta con el grado de vulcanización hasta alcanzar un máximo. Luego de este máximo la tensión disminuye al aumentar el tiempo de vulcanización. Esta propiedad es determinada de acuerdo a la norma ASTM D 412 "Método de prueba para evaluar la tensión de hules vulcanizados y elastómeros termoplásticos" donde se describe el procedimiento para el trato, dimensionamiento y evaluación de la probeta de prueba.

### *Elongación.*

La elongación disminuye continuamente al aumentar el grado de vulcanización hasta casi llegar al cero en compuestos altamente rígidos con muy alto grado de vulcanización.[19]

### *Desgarre*

El desgarre en un elastómero está definido por varios tipos de probeta a las que se les realiza la prueba de desgarre, por lo que la probeta que se usa en este caso es una probeta tipo C donde la fuerza máxima requerida para causar la ruptura de este tipo de probetas (ángulo recto) se divide entre el espesor de la pieza de ensayo cuyo método está definido por la norma ASTM D 624."Método de prueba estándar para el resistencia al desgarre de hules vulcanizados convencionales y elastómeros termoplásticos"

Para medir todas las propiedades que se mencionaron anteriormente es necesario contar con una máquina de esfuerzos universales la cual se observa en la Figura 29 (a), y un medidor de espesor Figura 29 (b). Para la realización de todas las pruebas anteriores es necesaria la vulcanización de una placa vulcanizada a 160°C durante 10 minutos de donde se cortan probetas tipo C para la aplicación de método ASTM correspondiente y cuyos espesores oscilan entre los 3 y los 5 mm.



(a) Máquina de esfuerzos universales

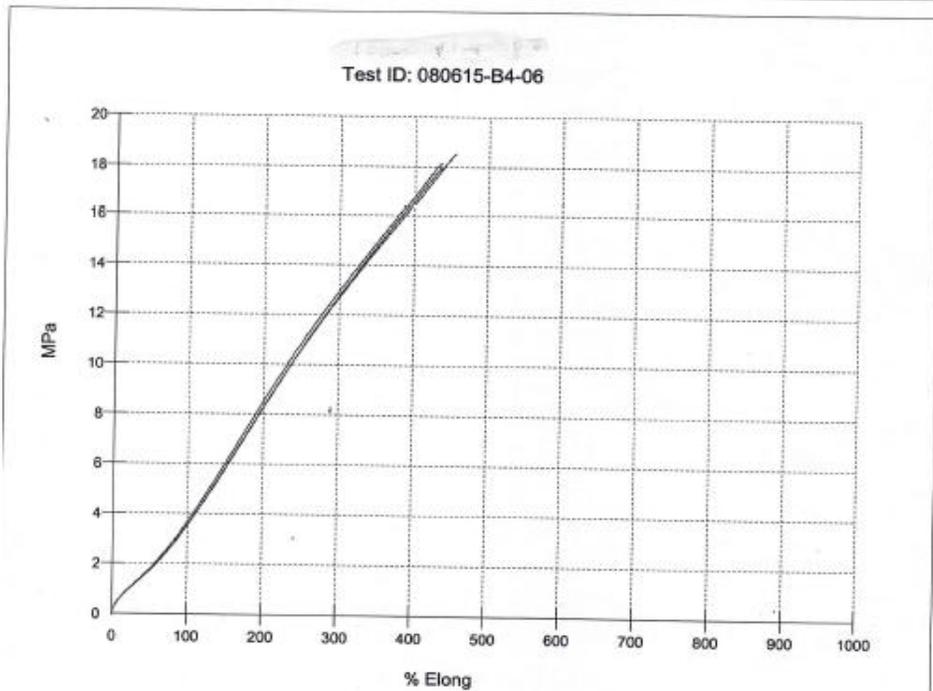


(b) Medidor de espesores

**Figura 29.** Equipos para, la determinación de propiedades elásticas

La grafica resultante para la obtención de propiedades mecánicas del elastómero se puede ver en la Figura 30 donde se grafica el porcentaje de elongación contra la fuerza aplicada para la ruptura de la probeta evaluada.

EDE Item	RESULT	Lower:	Upper:	Pass/Fail			
DUREZA	62	61	67	PASS			
DENSIDAD	1.1743	1.15	1.19	PASS			
Lo Spec	---	---	---	---			
Up Spec	---	---	---	---			
Test ID	Width (mm)	Thickness (mm)	Tensile Strength	Elongation, %	50% Modulus	100% Modulus	
080615-B4-06	1	6.35	2.74	18.5	455	1.73	3.5
	2	6.35	2.70	18.0	436	1.73	3.5
	3	6.35	2.81	18.2	436	1.78	3.7
R	---	---	18.2	442	1.75	3.6	



**Figura 30.** Grafica tipo para la determinación de propiedades mecánicas

### 2.4.2 Determinación de dureza shore A

La dureza de los plásticos y hules se mide con mayor frecuencia por la prueba de dureza Shore A ( Figura 31) o prueba de dureza Rockwell. Ambos métodos miden la resistencia de los plásticos hacia la indentación y proporcionan un valor de dureza empírica que no necesariamente se correlacionan bien con otras propiedades o características fundamentales.

La dureza Shore, usa el método Shore A o Shore escala D, es el método preferido para los hules / elastómeros y también es comúnmente utilizado para plásticos "blandos" tales como poliolefinas, polímeros fluorados, y vinilos. La escala Shore A se utiliza para hules "blandos", mientras que la escala Shore D se utiliza para los "más duros". Muchas otras escalas de dureza Shore, como Shore O existen, pero sólo se encuentran raramente en la industria del plástico.

La dureza Shore se mide el valor de dureza se determinado por la penetración del pie con indentador la muestra. Debido a la resistencia de los hules y plásticos, el rango de la lectura cambia en el tiempo por lo que el rango de tiempo de espera para realizar la lectura a veces se informa junto con el número de dureza.

La dureza aumenta de manera progresiva al aumentar el grado de vulcanización. La dureza es prácticamente una deformación de compresión producida por un indentador (o aguja bajo una fuerza constante que se mide siempre sobre compuestos vulcanizados ASTM D-2240 " Método estándar de prueba para las propiedades del hule-Durómetro, Dureza"



**Figura 31.** Durómetro

---

## 2.5 Métodos

Para cada una de las pruebas que se realizan en línea se obedece un método establecido en una norma ASTM como ya se han citado en cada una de las propiedades que se determinan.

Uno de los principales métodos usados para la síntesis y análisis de datos experimentales en la industria es el concepto de diseño de experimentos (DDE) el cual se basa en el uso de la herramienta estadística.

### 2.5.1 Diseño de experimentos (DDE)

El diseño estadístico de experimentos es la forma más eficaz de hacer pruebas en el campo de la industria, el diseño de experimentos consiste en determinar cuáles pruebas se deben realizar y de qué manera para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente proporcionen evidencias objetivas que permitan responder las interrogantes planteadas, y de esa manera clasificar los aspectos inciertos de un proceso, resolver un problema o lograr mejoras. Algunos problemas típicos que pueden resolverse con el diseño y análisis de experimentos son los siguientes:

1. Comparar dos o más materiales con el fin de elegir el mejor
2. Comparar varios instrumentos de medición para verificar si trabajan con la misma precisión y exactitud
3. Determinar los factores (las variables vitales) de un proceso que tienen impacto sobre una o más características del producto final.
4. Encontrar las condiciones de operación (temperatura, velocidad, humedad) por ejemplo en las que se reduzcan los defectos o se logre un mejor desempeño del proceso.
5. Reducir el tiempo de ciclo del proceso

6. Hacer el proceso insensible o robusto a oscilaciones de variables ambientales
7. Apoyar el diseño o rediseño de nuevos productos o procesos.

En general, cuando se quiere mejorar un proceso existen dos maneras básicas de obtener la información necesaria para ello: una es observar o monitorear por medio de herramientas estadísticas, hasta obtener señales útiles que permitan mejorarlo; se dice que esta es una estrategia pasiva. La otra forma consiste en experimentar, es decir hacer cambios estratégicos y deliberados al proceso para provocar dichas señales útiles. Al analizar los resultados del experimento se obtienen las pautas a seguir, que muchas veces se concretan en mejoras sustanciales del proceso. En este sentido, experimentar es mejor que sentarse a esperar a que el proceso nos indique por sí solo como mejorarlo. El diseño de experimentos (DDE) es un conjunto de técnicas activas, en el sentido de que no esperan que el proceso mande las señales sutiles, sino que este se "manipula" para que proporcione la información que se requiere para su mejora.[20]

El método DDE depende de herramientas estadísticas para su determinación como lo son, media aritmética, mediana, moda, desviación estándar los valores máximos y mínimos de parámetros a controlar para encontrar un rango de control adecuado para el del proceso de la variable que se desea mantener dentro de esos límites encontrados, por lo que es importante mencionar como se calcula cada uno de estos parámetros estadísticos.

*Media aritmética:* Se entiende por media aritmética de una distribución de datos a la relación entre la suma de los valores de la distribución ( $X_i$ ) y el número de los mismos ( $N$ ) y comúnmente se representa por una  $\bar{x}$

De la definición dada anteriormente se deduce que la formula general de cálculo de la media aritmética es:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{N} = \frac{\sum x_i}{N}$$

*Mediana:* La mediana de una serie de datos ordenados de menor a mayor es el valor central de la distribución de datos es decir aquel valor que tiene tantas observaciones anteriores como posteriores a él.

Cuando el número de valores de la distribución es impar, la mediana está bien definida, pues existe un valor central para la distribución.

Si por el contrario el número de valores de la distribución es par, se toma como mediana al valor medio de los dos valores centrales.

*Moda:* Es el valor que se presenta con más frecuencia en la muestra de estudio En algunos casos puede no existir. En otros puede ser única (unimodal) o no (bimodal).[21]

*Desviación estándar:* medida de dispersión, que nos indica cuánto pueden alejarse los valores respecto al promedio (media), por lo tanto es útil para buscar probabilidades de que un evento ocurra, definiéndose así mediante la siguiente ecuación.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum ni (X_i - \bar{x})^2}{N}}$$

# *Capítulo 3. Desarrollo experimental*

El proyecto de tesis tiene la finalidad de optimizar dos procesos productivos de materiales elastoméricos en la fase de mezclado en Banbury, por medio del estudio de sus variables de proceso.

Para ambos procesos se siguió el mismo desarrollo experimental que se muestra en la Figura 32. Sin embargo el proceso con reacción química implica más pasos en el proceso de producción para la obtención del producto final que se describirán en este capítulo.



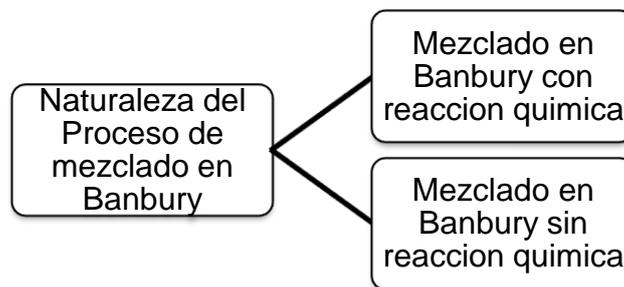
**Figura 32.** Diagrama de flujo de metodología experimental

Para optimizar la operación de mezclado fue necesario analizar cada uno de los parámetros que se manipulan dentro del proceso productivo, en la fase de mezclado como lo son: la presión, temperatura, tiempo de mezclado, materia prima, viscosidades, volumen de carga, porcentajes de alimentación, viscosidad y dispersión; para así determinar cuáles son los principales parámetros que producen ciclos largos de mezclado afectando la productividad, en el caso del elastómero sin reacción química.

Para el caso de la producción del elastómero donde se presenta una reacción química se estudiaron las mismas variables de control que para el caso donde no se presenta una reacción química, pero adicionalmente se analizaron los parámetros reométricos y mecánicos del compuesto estudiados únicamente cuando se acelera o vulcaniza el compuesto de hule; adicionalmente se determinara un modelo cinético con datos experimentales que predigan el comportamiento de la reacción química de vulcanizado.

### 3.1 Metodología Experimental

El proceso de producción de un elastómero de manera general fue descrito anteriormente en la Figura 3 del capítulo 1, sin embargo la fase de mezclado, se debe definir inicialmente de acuerdo al criterio de la Figura 33.



**Figura 33.** Tipos de mezclado en Banbury

Una vez que se estableció el tipo de mezcla a realizar se definió simultáneamente el número de pasos o fases del mezclado que se requirió para la obtención del producto final, para un producto sin reacción química solo se requirió de un solo paso donde se adicionaran y mezclaran todos los componentes del producto final (máster), para ser mezclados y laminados (Figura 34).



**Figura 34.** Diagrama de producción de un máster de hule

El proceso que presenta una reacción química, consta de tres fases o pasos, en la primera fase o paso se peptiza el hule es decir se le agrega un agente de flujo para su mejor manejo en proceso, una vez terminado se realiza el segundo paso donde se produce un máster que se obtiene al mezclar el hule peptizado con los hule químicos, y una tercera fase o paso donde al máster se le adicionan agentes acelerantes y se mezcla en el Banbury permitiendo iniciar la reacción de vulcanización; todo lo anterior se describe mediante la Figura 35.

#### *Paso 1 Producción del Peptizado*



#### *Paso 2 Producción del máster*



#### *Paso 3 Producción del acelerado*



**Figura 35.** Diagrama de producción de un hule con acelerantes.

Una vez definido el tipo de proceso, se realizó el monitoreo en línea de producción para el proceso sin reacción química de los parámetros mostrados en la Tabla 9, haciendo especial énfasis en la viscosidad, parámetro requerido por su cliente final y cuyos resultados se mostraran más adelante.

**Tabla 9.** Variables monitoreadas en línea de producción de elastómero sin reacción química

No. Carga	Hora de carga	Hora de descarga	Presión Kg/cm <sup>2</sup>	Temperatura de descarga °C	Tiempo de mezclado min.	Densidad	Fecha de muestro

De manera simultánea monitorearon las pruebas realizadas a las materias primas usadas en el proceso, reportando las variables estudiadas como lo son el % de humedad, la viscosidad y la gravedad específica, todas ellas estudiadas por el departamento de calidad en planta que se considera influyen más significativamente en la obtención del producto final sin reacción química; parámetros que se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Variables monitoreadas en la materia prima para el elastómero sin reacción química

Hule	Aceite	Acido Esteárico	SiO <sub>2</sub>	Caolín	Negro de humo
Viscosidad	Gravedad Esp	% Humedad	% Humedad	% Humedad	% Humedad
					No. Yodo

Para el esquema de monitoreo de las variables de la mezcla con reacción química, las variables a monitorear dentro de la experimentación fueron de tres tipos, en la fase de monitoreo en línea de producción se registraron los parámetros mostrados en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Variables monitoreadas en línea de producción de elastómero con reacción química

Lote	Hora de carga	Hora de descarga	Presión	Tiempo de mezclado	Temperatura de descarga	Temperatura de caída

Una vez obtenidos los parámetros en línea estos, se unificaron con los resultados de pruebas en laboratorio de control de calidad con objeto de encontrar el comportamiento del producto durante y después de una proceso de vulcanización; después de ocurrido el segundo paso donde se realizó el mezclado con los agentes modificadores de las propiedades se procedió a la adición de los promotores de la vulcanización donde se realizan pruebas que se dividen en dos grandes grupos los parámetros reométricos (Tabla 12) obtenidos a partir de reómetro y las propiedades mecánicas (Tabla 13) obtenidas a partir del producto vulcanizado

**Tabla 12.** Variables monitoreadas del producto vulcanizado

a) Parámetros Reométricos:

Lote	tiempo	TC 10	TC 20	TC 30	TC 40	TC 50	TC 60	TC 70	TC 80	TC 90	MH	ML	TS+2

**Tabla 13.** Variables monitoreadas del producto vulcanizado

b) Propiedades Mecánicas

Lote	Tensión	Elongación	módulo 100%	Dureza	Densidad

Para ambos casos se realizó un análisis estadístico para determinar los parámetros entre los cuales se puede manipular el proceso productivo, condensando los resultados en un análisis DDE Tabla 14 para que una vez condensados los datos puedan ser generados los parámetros de operación óptimos para el proceso de mezclado.

**Tabla 14.** DDE obtenido a partir de n experimentos

DDE	
Tiempo ciclo	
Temperatura	
Viscosidad	
Densidad	

---

## *Capítulo 4. Resultados y discusión*

En esta sección se mostrarán los resultados que se obtuvieron al realizar un análisis estadístico (DDE) a partir de los resultados obtenidos, con lo que se pretende determinar si existe una relación entre las condiciones de operación dentro del proceso y los resultados obtenidos.

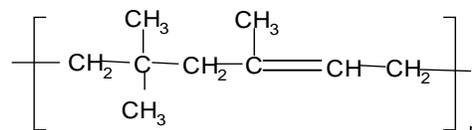
#### 4.1 Resultados experimentales

La experimentación realizada para la obtención de los parámetros de proceso, se dividió en dos fases como ya se ha definido anteriormente, en un mezclado sin reacción química y un mezclado con reacción química

El periodo de experimentación consta de seis meses en total dividiéndolo en un periodo de tres meses por proyecto para el monitoreo de variables de proceso; para el proyecto sin reacción química se asignó el periodo de Marzo-Mayo de 2015 mientras que para el proyecto donde se lleva a cabo una reacción química se designó el periodo Agosto-Octubre de 2015.

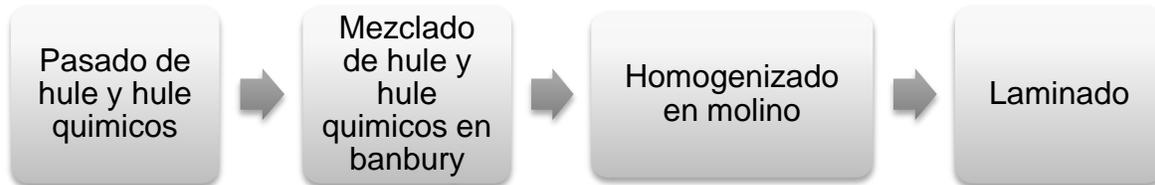
##### 4.1.1 Resultados del proceso sin reacción química

El proceso de producción sin reacción química que se estudio tiene como base elastomérica el copolímero isobutileno-isopreno. (Figura 36) el cual presenta problemas de ciclos largos de mezclado.



**Figura 36.** Copolímero isobutileno-isopreno (hule butilo)

El proceso de mezclado del producto sin reacción química (Figura 37).



**Figura 37.** Diagrama de bloques del proceso de mezclado de hule butilo

La producción del elastómero sin reacción química que se estudió, cuenta con 343 lotes estudiados con cada uno de sus parámetros correspondientes que fueron evaluados en un periodo de tres meses, periodo comprendido entre Marzo a Mayo de 2015. Para facilitar el manejo del alto volumen de información se consideró tomar únicamente un promedio de cada lote arrojando los resultados expuestos en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Parámetros monitoreados en línea de producción del elastómero sin reacción química

Resultados obtenidos en línea de producción				Resultados de laboratorio	
Lote	Tiempo de mezclado min.	Temp. Descarga °C	Presión Kg/cm <sup>2</sup>	Viscosidad Mu ML1+4	Densidad gr/cm <sup>2</sup>
032115-B2	14.00	152.40	6.85	21.50	1.33
032015-B2	11.81	162.96	6.73	23.90	1.34
032515-B2	14.18	156.55	7.05	21.50	1.33
032615-B2	14.00	153.00	7.00	20.40	1.32
032715-B2	15.00	145.00	7.00	20.90	1.31
032815-B2	14.33	136.17	7.00	20.70	1.30
033015-B2	14.10	144.10	7.00	22.90	1.27
040115-B2	15.00	134.50	7.00	22.20	1.32
040615-B2	14.25	137.00	7.00	20.90	1.26
040815-B2	14.17	147.48	7.00	24.50	1.33
040915-B2	14.00	145.80	7.00	23.60	1.33
041815-B2	14.04	158.96	7.50	23.60	1.33
042015-B2	14.05	156.37	7.50	23.70	1.32
042115-B2	16.00	157.55	7.41	22.40	1.33
042215-B2	16.00	155.73	7.52	21.90	1.31
042315-B2	16.00	155.90	7.45	22.10	1.33
051515-B2	14.00	147.77	7.42	22.30	1.34
051615-B2	14.00	147.63	7.50	23.80	1.32
051815-B2	14.00	148.59	7.50	23.70	1.33
051915-B2	14.00	145.00	7.50	21.50	1.36
052215-B2	14.00	145.20	7.50	23.00	1.35
052315-B2	14.00	148.47	7.50	23.10	1.33
052515-B2	14.00	147.33	7.50	22.90	1.34
Promedio	<b>14.28</b>	<b>151.30</b>	<b>7.27</b>	<b>22.80</b>	<b>1.32</b>
Trabajo mecánico en molino				<b>9 a 12 min cte.</b>	

Como ya se ha establecido anteriormente el tiempo de mezclado es el principal parámetro de interés en la optimización del proceso, enmarcado en la Tabla 15 para dejar ver sus posibles parámetros dependientes, en este caso temperatura y la viscosidad, siendo este último un parámetro necesario para la liberación del producto final de acuerdo a la especificación interna que se muestra en la Tabla 16.

**Tabla 16.** Especificaciones del producto final sin reacción química

<b>Viscosidad ML1+4 @ 100°C</b>	
<b>Máximo</b>	30
<b>Mínimo</b>	20
<b>Densidad</b>	1.29+/-0.08

El proceso de producción cuenta con tres sistemas de monitoreo de temperatura, por medio de pirómetro de punta, pistola infrarroja y termopar localizado en la puerta de descarga del Banbury, el monitoreo de estas temperaturas fue llevado a cabo durante el lote 040815-B2 lo que permitió elegir como la mejor opción para el registro de las temperaturas el monitoreo con termopar, ya que esta presenta el mejor comportamiento de linealidad como se puede notar en la Gráfica 1; situación que se comprueba al calcular la desviación estándar que se puede ver en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Cálculo de la desviación estándar para la medición de temperaturas

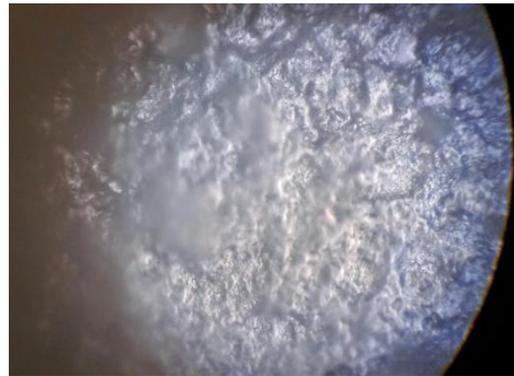
<b>Medidor</b>	<b>Desviación estándar</b>
<b>Pirómetro punta</b>	3.98
<b>pistola infra roja</b>	5.09
<b>Termopar</b>	3.78

En el caso de la dispersión al no ser cuantificable mediante los métodos que posea la empresa esta solo fue posible de apreciar mediante un microscopio óptico donde se comparan las condiciones de los extremos de operación de trabajo mecánico aplicado a la mezcla en molino mostrado en la Figura 38.



Mala dispersión

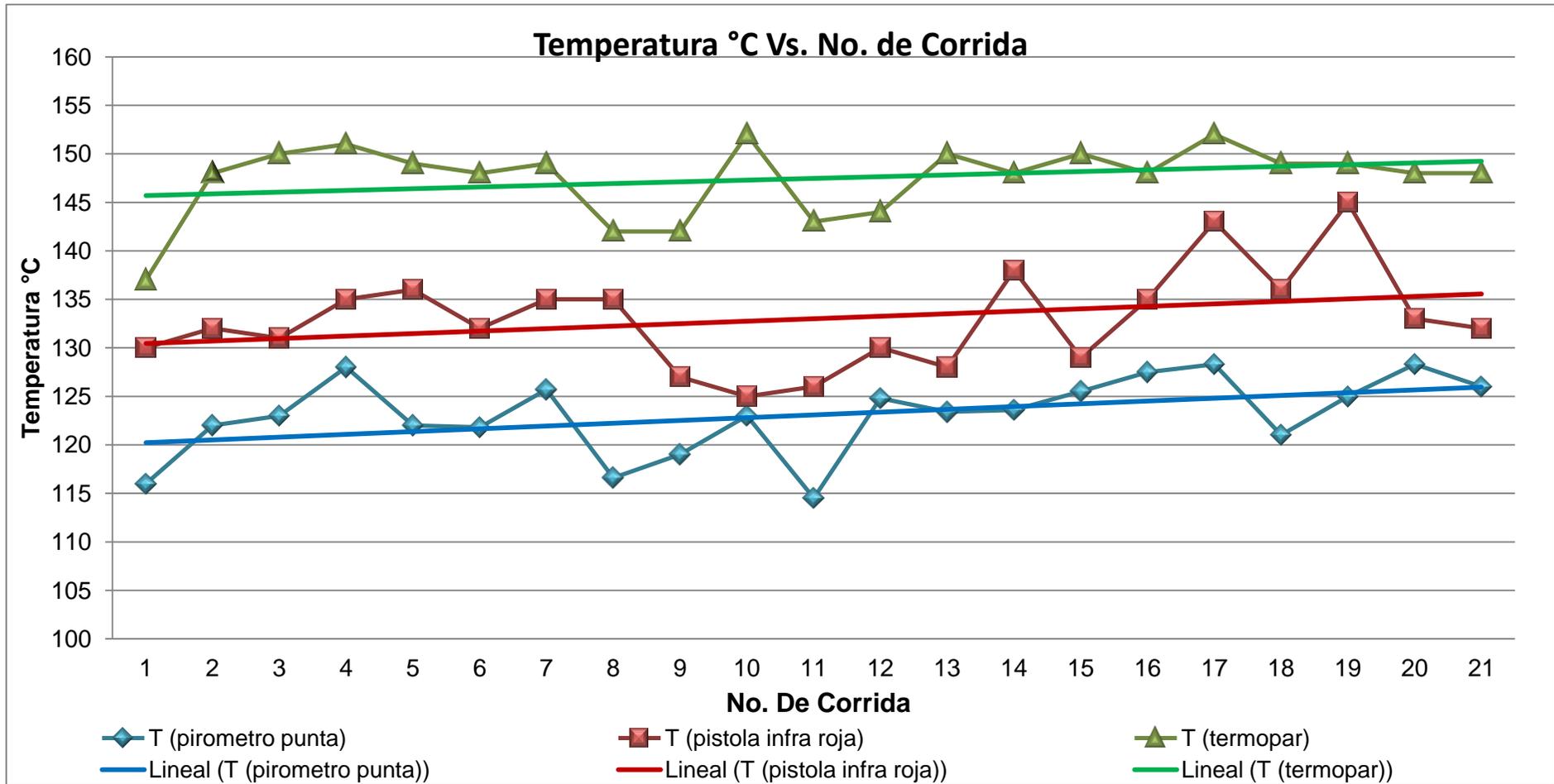
Trabajo mecánico en molino 14 minutos  
Ciclo de mezclado 14 minutos X 20  
aumentos



Buena dispersión

Trabajo mecánico en molino 12 minutos  
Ciclo de mezclado 14 minutos X 20 aumentos

**Figura 38.** Resultados de micrografías de dispersión en elastómero sin reacción química



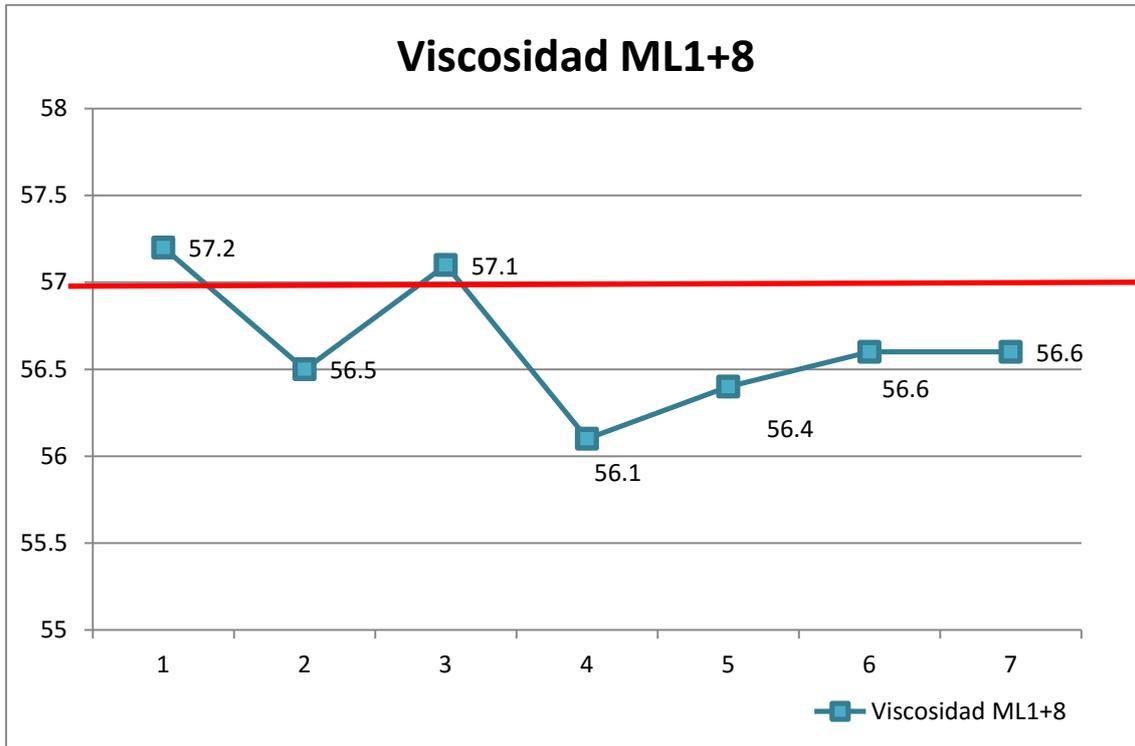
**Gráfica 1.** Temperaturas de proceso con diversos sensores de temperatura

Al realizar la evaluación del proceso se evidencio la necesidad de revisar también las materias primas en cuanto a sus parámetros evaluados por el laboratorio de calidad como lo son la viscosidad, humedad y gravedad específica, de lo que se obtuvieron realmente pocos resultados debido al sistema de evaluación usado por la empresa, obteniéndose los resultados que se muestran a continuación en la Tabla 18.

**Tabla 18.** Parámetros evaluados en la materia prima

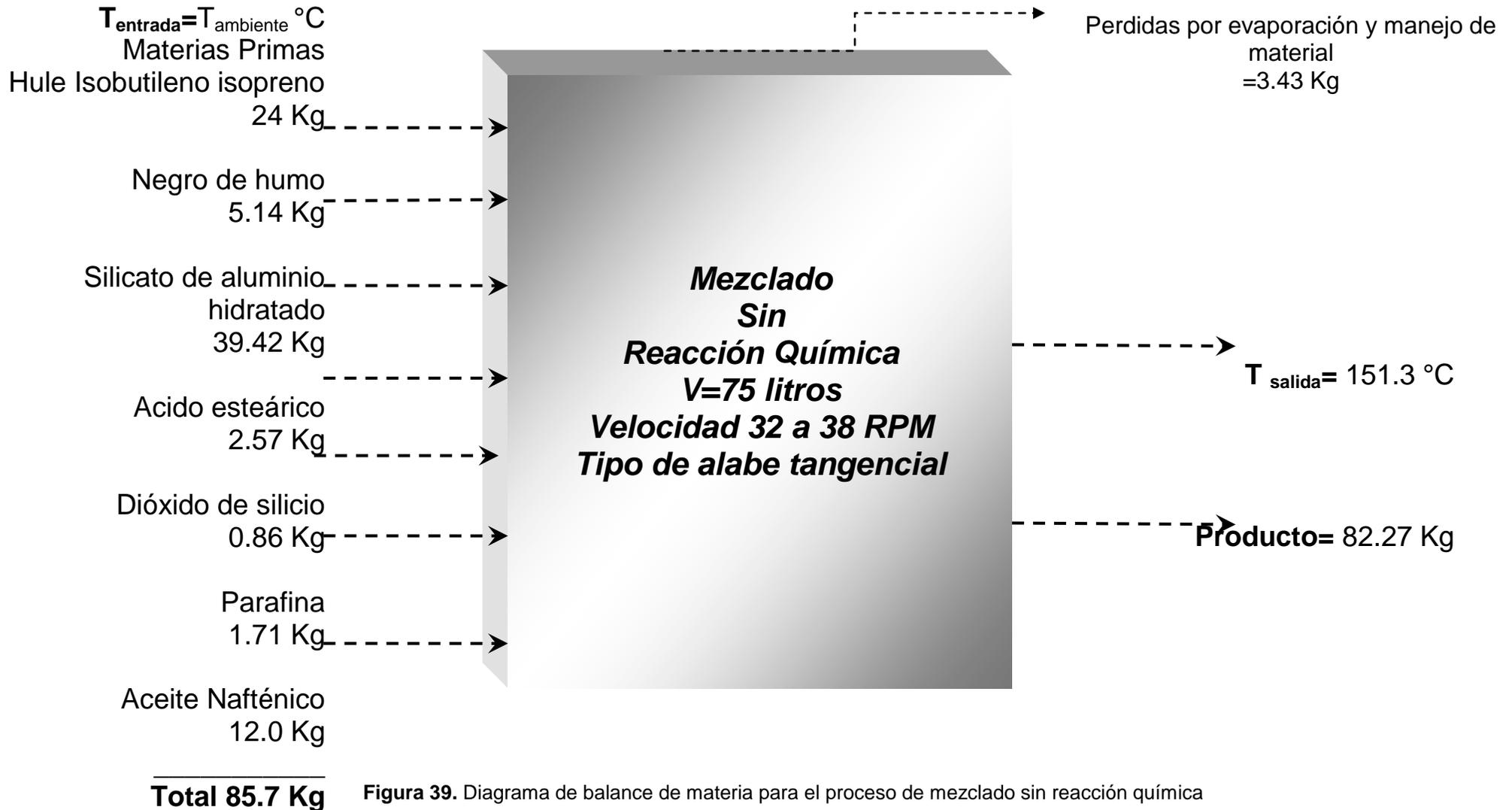
	Aceite naftenico	Acido Estéarico	Dióxido de silicio SiO <sub>2</sub>	Silicato de aluminio hidratado Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Negro de humo	Hule Isobutilen o isopreno
	Gravedad Esp	% Humedad	% Humedad	% Humedad	% Humedad	No. I Viscosidad ML1+8 @125° C
<b>Especificación del proveedor</b>	0.9-0.925	1%	10% max	1%	1%	77-87
	0.91	0.038	5.71	0.64	0.63	83.1
	0.9	0.18	4.37	0.8	0.63	82.2
	0.9	0.18	4.37	0.91	0.62	82.8
	0.91	0.28	4.29	0.87	0.62	83
	0.91	0.57	5.71	1.37	0.64	82
	0.9	0.34	5.66	0.42	0.63	82
<b>Promedio</b>	<b>0.91</b>	<b>0.26</b>	<b>5.01</b>	<b>0.83</b>	<b>0.63</b>	<b>82.7</b>

Fue relevante la revisión de la calidad de la materia prima debido a que según los certificados de calidad de la base elastomérica el hule isobutileno isopreno se encuentra muy cerca del límite superior o bien por arriba del especificado por el proveedor como se puede ver en la Grafica 2, afectando la capacidad de dispersión de un sólido en un fluido debido a que a mayor viscosidad es más difícil dispersar las cargas y por tanto el tiempo de ciclo de mezclado tiende a ser mayor, o bien se debe aumentar los esfuerzos de corte (RPM) para lograr dispersar adecuadamente las cargas, aunque con ello se presenta el riesgo de roturas en la cadena polimérica, disminuyendo su peso molecular y por tanto sus propiedades mecánicas.



Gráfica 2. Calidad de la materia prima hule isobutileno isopreno

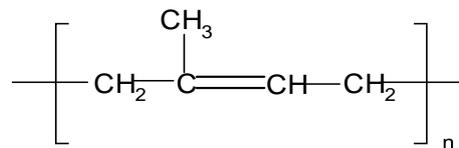
Finalmente para poder relacionar las materias primas con el proceso de mezclado fue necesario realizar un balance de materia cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 39 donde se muestra el balance de materia, tomando como base de cálculo un total de 85.7 Kg por carga, en donde de acuerdo a la experimentación se tiene una pérdida de materia del 4% con respecto a la materia prima alimentada al pesar el producto final.



**Figura 39.** Diagrama de balance de materia para el proceso de mezclado sin reacción química

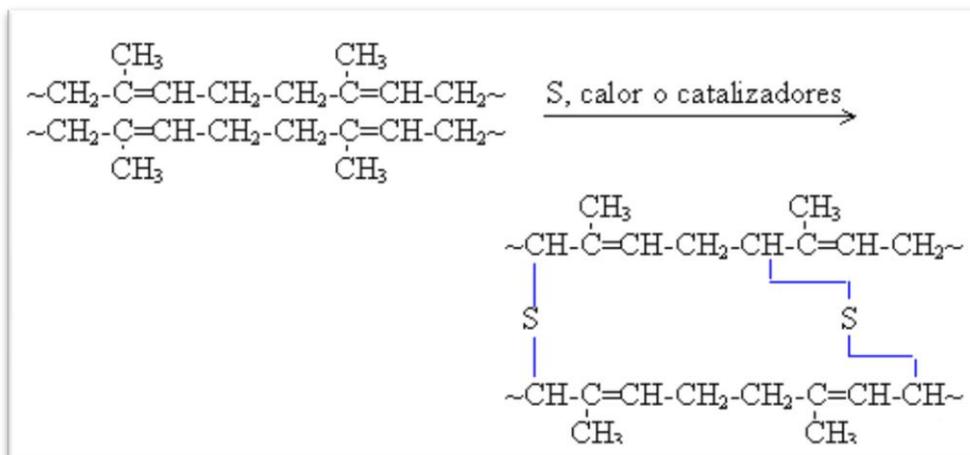
#### 4.1.2 Proceso de producción con reacción química

El proceso de producción con reacción química que se estudió tiene como base elastomérica el polímero poliisopreno (hule natural) Figura 40, el cual presenta problemas con su torque máximo ya que no cumple con la especificación solicitada; y del mismo modo presenta ciclos de mezclado relativamente largos ya que este proceso requiere de 3 pasos de 6 a 9 minutos cada uno.



**Figura 40.** Poliisopreno (hule natural)

El proceso con reacción química implica una reacción de vulcanización del poliisopreno que se muestra en la Figura 41.



**Figura 41.** Reacción de vulcanización de poliisopreno.

El proceso de mezclado con reacción química se realiza de acuerdo al diagrama de bloques (Figura 42).

### *Paso 1 Producción del Peptizado*



### *Paso 2 Producción del máster*



### *Paso 3 Producción del acelerado*



**Figura 42.** Diagrama de bloques del proceso de mezclado de poliisopreno con reacción química

Ya que el proceso de producción del elastómero con reacción química depende de tres pasos se estudiaron 33 lotes de peptizado, 240 lotes de máster y 218 lotes para el producto acelerado estudiando cada una de sus variables correspondientes, todo lo anterior evaluado en un periodo de tres meses, Agosto a Octubre de 2015. Para facilitar el manejo del gran volumen de información se condensaron los diversos lotes que se estudiaron en este periodo, y cuyos resultados de monitoreo se pueden ver en la Tabla 19 para 33 mezclas de peptizado, En la Tabla 20 para el condensado de los 240 lotes de máster y para el condensado de 218 mezclas de acelerado en la Tabla 21 en las que para cada lote se determinó su promedio.

**Tabla 19.** Resultados obtenidos en la producción de peptizado

Resultados obtenidos de monitoreo en línea de producción				Resultados de laboratorio
Lote	Tiempo mezclado min.	Temperatura descarga °C	Presión Kg/cm <sup>2</sup>	Viscosidad Mu ML 1+4
072215-B4	5	141	7.5	72.0
072315-B4	5	121	7.5	71.8
072315-B4	5	125	7.5	72.7
072315-B4	5	132	7.5	73.2
072315-B4	5	132	7.5	75.3
072315-B4	5	134	7.5	77.4
072315-B4	5	136	7.5	77.5
072315-B4	5	137	7.5	79.7
072315-B4	5	138	7.5	83.7
072315-B4	5	138	7.5	80.5
072315-B4	5	138	7.5	81.7
072315-B4	5	138	7.5	77.1
072315-B4	5	138	7.5	77.3
072315-B4	5	138	7.5	79.0
072315-B4	5	138	7.5	78.0
072315-B4	5	138	7.5	79.8
072315-B4	5	138	7.5	75.7
072315-B4	5	138	7.5	76.9
072315-B4	5	138	7.5	79.0
072315-B4	5	138	7.5	76.6
072315-B4	5	138	7.5	82.8
072315-B4	5	138	7.5	81.0
072315-B4	4	138	7.5	80.4
072315-B4	4	138	7.5	80.7
072315-B4	4	138	7.5	77.8
072315-B4	5	138	7.5	80.8
072315-B4	5	138	7.5	77.8
072315-B4	4	138	7.5	74.6
072315-B4	5	138	7.5	77.5
072315-B4	5	138	7.5	76.4
072315-B4	5	138	7.5	83.4
072315-B4	5	138	7.5	77.1
072315-B4	4	138	7.5	79.1
<b>Promedio</b>	<b>4.84</b>	<b>136.6</b>	<b>7.5</b>	<b>78.0</b>

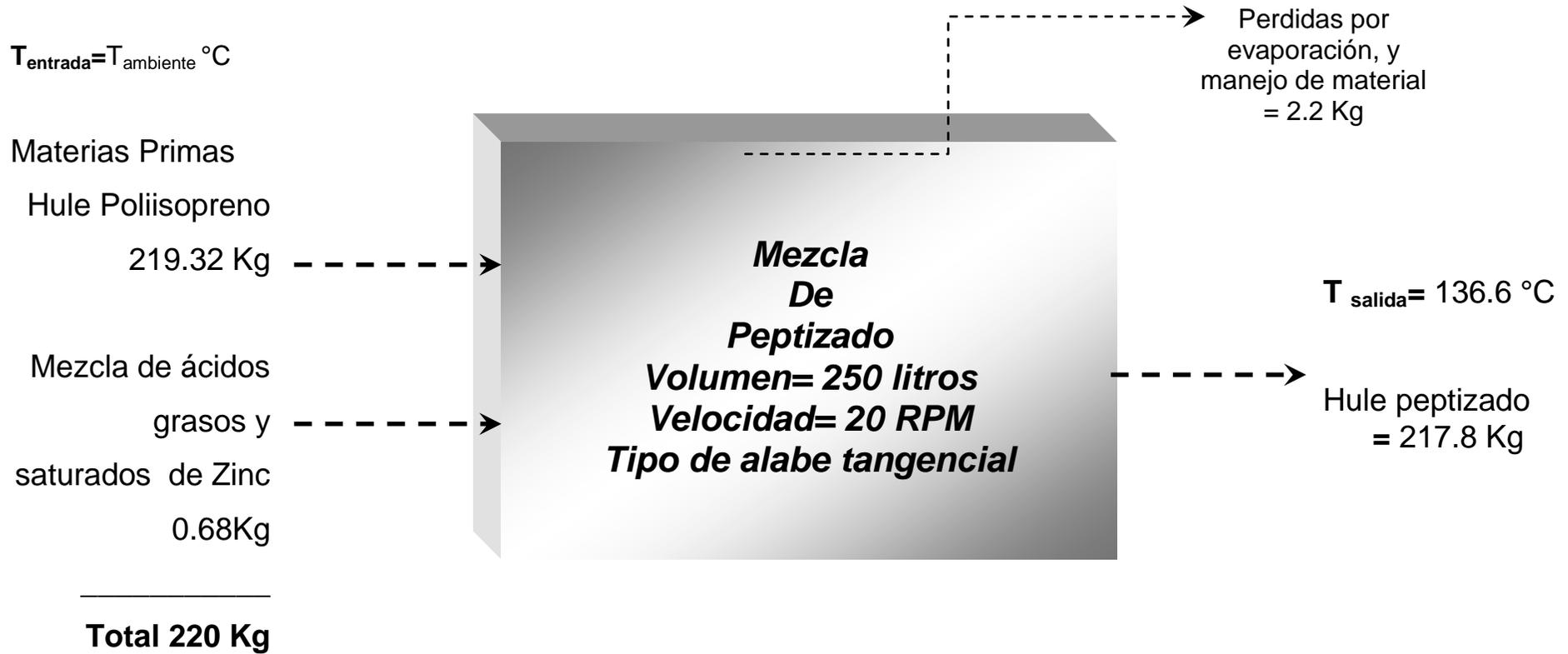
**Tabla 20.** Resultados obtenidos en la producción de máster

Resultados obtenidos de monitoreo en línea de producción				Resultados de laboratorio	
Lote	Tiempo de Mezclado min	Temperatura de descarga °C	Presión Kg/cm <sup>2</sup>	Viscosidad	
				Mu	ML 1+4
<b>080615-B4</b>	4.2	123.9	7.5	81.2	
<b>081215B4</b>	5.0	130.7	7.5	75.9	
<b>081415-B4</b>	5.0	137.7	7.5	72.6	
<b>082015-B4</b>	5.2	148.0	7.5	82.5	
<b>082115-B4</b>	5.0	141.0	7.5	80.0	
<b>082815-B4</b>	5.0	141.0	7.5	73.4	
<b>082915-B4</b>	5.1	132.2	7.5	75.9	
<b>083115-B4</b>	5.1	138.8	7.5	80.6	
<b>090715-B4</b>	5.0	141.1	7.5	71.0	
<b>090815-B4</b>	5.0	137.5	7.5	77.6	
<b>092515-B4</b>	5.0	144.4	7.5	76.1	
<b>092615-B4</b>	5.1	142.0	7.5	74.9	
<b>093015-B4</b>	5.5	138.4	7.5	84.5	
<b>102015-B4</b>	5.0	140.0	7.5	74.2	
<b>102115-B4</b>	4.6	130.5	7.5	68.1	
<b>102715-B4</b>	4.3	129.3	7.5	69.3	
<b>103115-B4</b>	4.7	136.2	7.5	72.3	
<b>Promedio</b>	<b>4.97</b>	<b>137.6</b>	<b>7.5</b>	<b>76.5</b>	

Una vez recolectados los parámetros en la línea de producción fue necesario realizar los balances de materia de cada paso del proceso para determinar las pérdidas de materia prima en el proceso de mezclado, lo cual se establece mediante los diagramas de las Figuras 43, 44 y 45. Donde las pérdidas de materia prima para el peptizado son del 1%, para el máster las pérdidas son del 3% mientras que para el acelerado las pérdidas son hasta del 2%, todas determinadas experimentalmente.

**Tabla 21.** Resultados obtenidos en la producción de acelerado

Resultados obtenidos de monitoreo en línea de producción				Resultados de laboratorio							
Lote	Condiciones de mezclado			Propiedades reométricas				Propiedades mecánicas			
	Presión Kg/cm <sup>2</sup>	Temperatura °C	Tiempo de mezclado Min.	MH	ML	Tc 0.9 Min.	TS <sub>2</sub> Min.	Tensión MPa	Elongación %	Modulo 100%	Dureza Shore A
080615-B4	7.5	128.0	6.0	16.1	1.9	1.1	0.6	17.8	431.7	3.5	62.3
081415-B4	7.5	128.0	5.9	16.1	1.8	1.1	0.6	16.6	408.0	3.3	61.3
081815-B4	7.5	128.0	6.0	15.5	1.7	1.1	0.5	17.9	430.0	3.6	62.0
082115-B4	7.5	128.0	5.7	15.9	1.9	1.1	0.6	17.9	436.2	3.1	61.0
082715-B4	7.5	128.0	6.0	15.5	1.9	1.1	0.6	18.1	450.5	3.1	61.5
082915-B4	7.5	128.0	6.0	16.1	1.8	1.1	0.6	17.3	416.3	3.5	63.0
083115-B4	7.5	128.0	6.0	16.7	1.8	1.1	0.6	17.1	420.0	3.6	63.0
090415-B4	7.5	128.0	5.8	15.4	1.8	1.1	0.6	18.4	455.0	3.2	61.0
091015-B4	7.5	128.0	6.0	16.5	1.9	1.2	0.6	16.8	420.0	3.7	62.0
092515-B4	7.5	128.0	6.0	15.5	1.6	1.2	0.6	18.2	448.5	3.2	62.0
092615-B4	7.5	123.3	5.5	15.9	1.9	1.1	0.6	18.6	430.3	3.6	62.3
100815-B4	7.5	128.0	5.9	15.1	1.8	1.1	0.6	18.1	446.0	3.4	64.3
102015-B4	7.5	128.0	6.1	15.7	1.8	1.1	0.6	17.8	425.8	3.3	60.5
102215-B4	7.5	128.0	6.0	15.7	1.6	1.1	0.5	18.3	425.0	3.6	61.0
102615-B4	7.5	128.0	6.0	14.6	1.5	1.1	0.5	18.4	448.0	3.2	60.3
103015-B1	7.5	100.2	5.2	17.1	1.4	1.0	0.5	18.4	423.7	3.8	61.3
103115-B4	7.5	105.0	6.0	16.0	1.5	1.1	0.5	18.9	448.0	3.3	61.0
<b>Promedio</b>	<b>7.5</b>	<b>126.1</b>	<b>5.8</b>	<b>15.8</b>	<b>1.8</b>	<b>1.1</b>	<b>0.6</b>	<b>17.9</b>	<b>433.2</b>	<b>3.4</b>	<b>61.7</b>



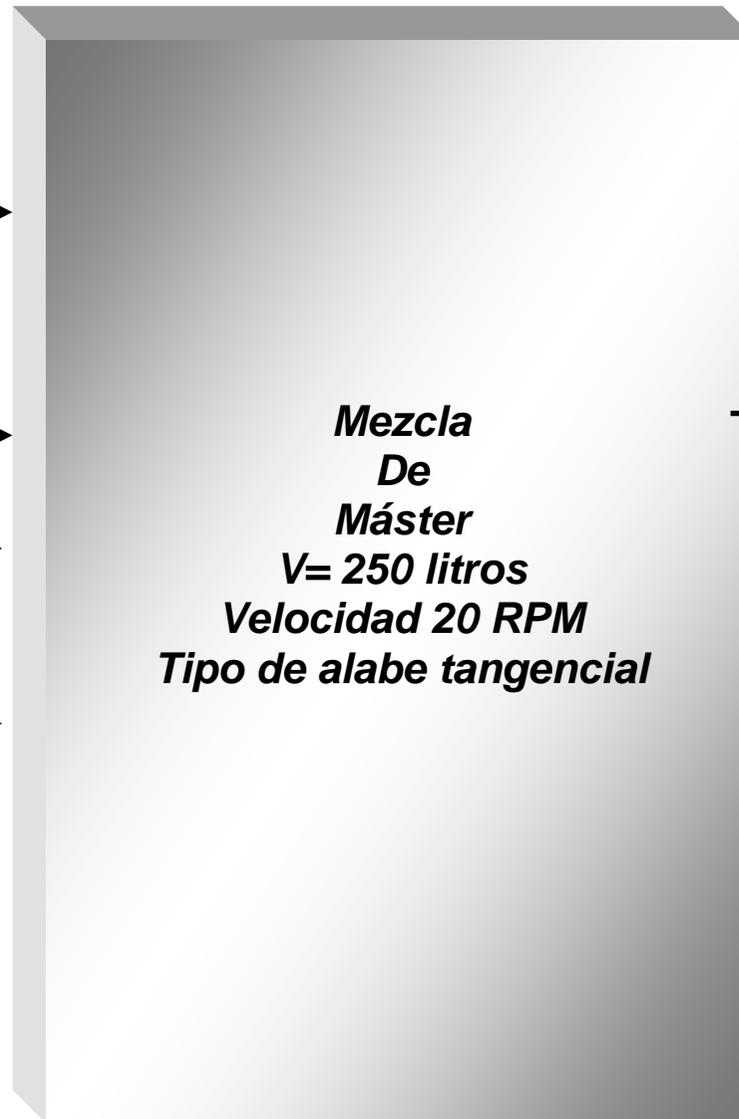
**Figura 43.** Diagrama de balance de materia para Peptizado de poliisopreno

$T_{\text{entrada}} = T_{\text{ambiente}} \text{ } ^\circ\text{C}$

Materias Primas

Hule peptizado	92.4 Kg	→
Carbón	85.8 Kg	→
Aceite aromático	19.8 Kg	→
Acido esteárico	2.2 Kg	→
Oxido de zinc	8.8 Kg	→
N- (1,3 - dimetilbutil)		
Nfenil- fenilendiamina	8.8 Kg	→
2-mercapto-benzotiazol	0.88 Kg	→
2,2,4 trimetil-1,2- dihidroquinoleina	1.32 Kg	→

**Total 220 Kg**

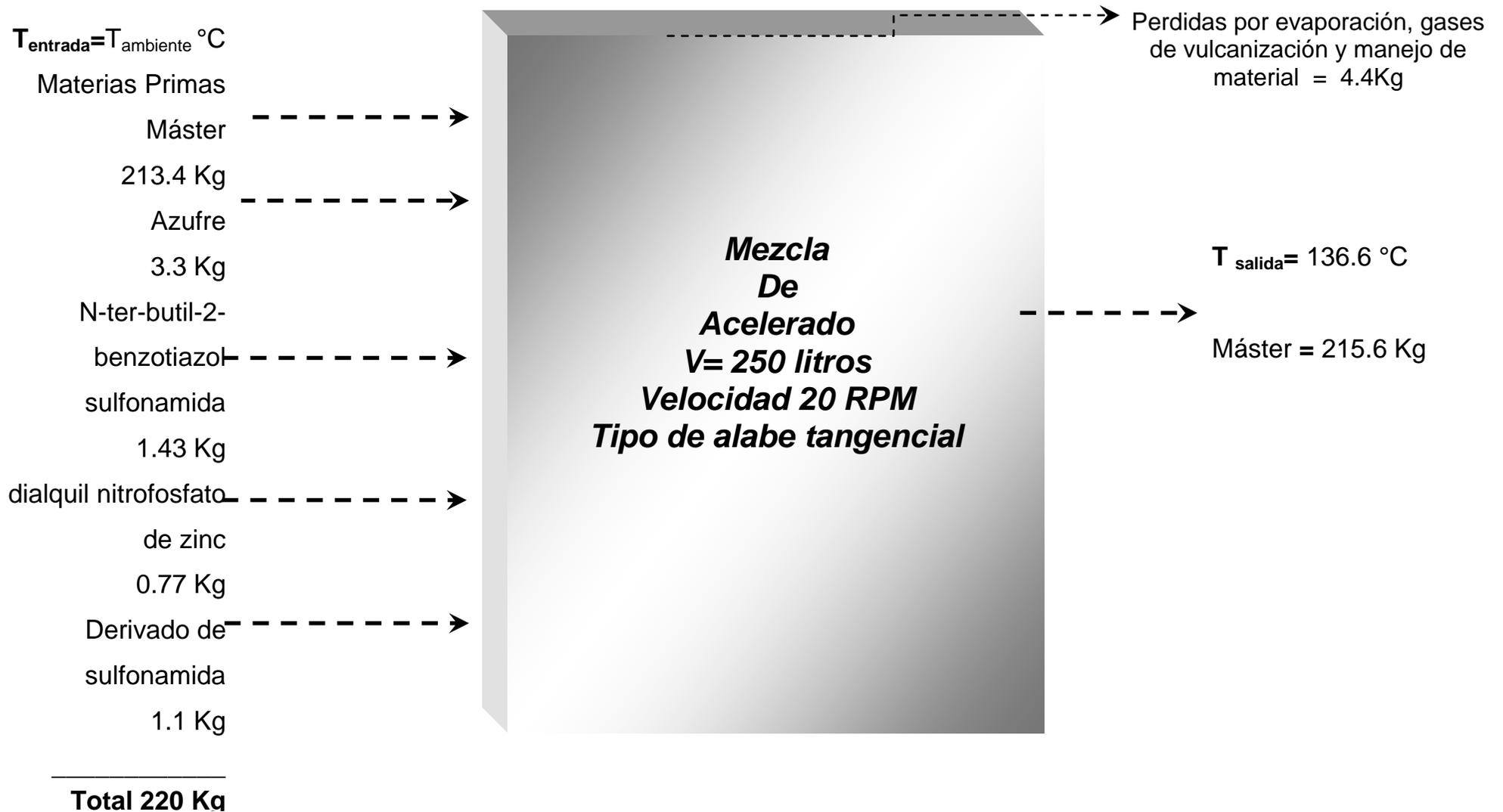


Perdidas por evaporación  
y manejo de material =  
6.6 Kg

$T_{\text{salida}} = 136.6 \text{ } ^\circ\text{C}$

Máster = 213.4 Kg

Figura 44. Diagrama de balance de materia para máster



**Figura 45.** Diagrama de balance de materia para acelerado

Una vez realizado el balance de materia para los tres procesos, estos requieren de la aprobación por parte del laboratorio de control de calidad que cuenta con las especificaciones de la Tabla 22 para la liberación del producto final.

**Tabla 22.** Especificaciones de producto con reacción química

Reometría			Vulcanización de placa		
4 min @ 180°C			190 °C 4min		
MH	T <sub>C90</sub>	T <sub>S2</sub>	Dureza shore A	Resistencia a la tensión	% Elongación
7.0 - 11.0	1.20 - 1.60	0.5 - 1.0	61-67	15.5 mín.	400 Min.

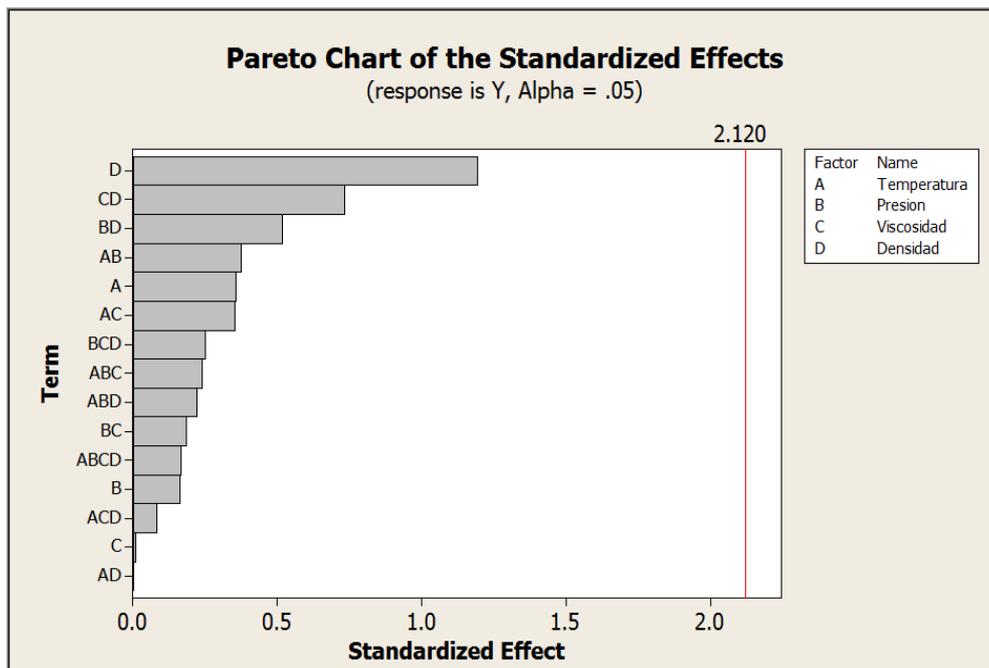
## 4.2 Análisis estadístico de las variables respuesta del proceso

Para realizar la evaluación de los materiales elastoméricos es necesario efectuar pruebas de laboratorio donde se evalúan las diversas propiedades físicas y mecánicas como la viscosidad el tiempo de curado al 90% (T<sub>C90</sub>), torque máximo MH, torque mínimo (ML), tensión y elongación con los equipos de laboratorio descritos en el capítulo anterior y cuyos resultados se mostraran en esta sección.

### 4.2.1 Análisis de resultados estadísticos en línea de producción de mezcla sin reacción química

Una vez unificados los datos experimentales de la materia prima y el producto final se procedió a aplicar el método DDE (DOE Design of experiments por sus siglas en inglés) relacionando todos los parámetros de proceso en el software MINITAB, donde es posible obtener los resultados del diagrama de Pareto que permite identificar las variables que más afectan el tiempo de ciclo de mezclado, mostrado en la Figura 46.

Al tomar como variable respuesta el tiempo de ciclo ("Y") y realizar el procedimiento de cálculo, se obtiene un diagrama de Pareto que revela como una de las principales variables que está afectando más negativamente al proceso es la densidad de la mezcla, situación que va de la mano con la formulación de la mezcla, y se hace evidente al evaluar el parámetro de dispersión, situación con la que el material presenta problemas. Otras de las variables que impactan en menor medida el proceso de mezclado son la combinación de la viscosidad y la densidad (CD en el diagrama de Pareto) ya que una va de la mano de la otra seguido por la unión de las variables presión densidad (BD en el diagrama de Pareto) demostrando definitivamente el impacto negativo de la densidad sobre el tiempo de ciclo.



**Figura 46.** Diagrama de Pareto para variable respuesta tiempo

Es posible sustentar que la densidad de la mezcla afecta el tiempo de mezclado al comprobar este fenómeno con una propuesta de simulación de proceso realizada en ASPEN (Anexo A).

Una vez obtenido el diagrama de Pareto se realiza una gráfica de optimización que muestra todas las variables que impactan en el tiempo de ciclo, como lo son la temperatura, presión, viscosidad y densidad (Figura 47). Este tipo de graficas permite visualizar el efecto de cada una de las variables dentro del proceso de mezclado y encontrar el valor óptimo de las mismas.

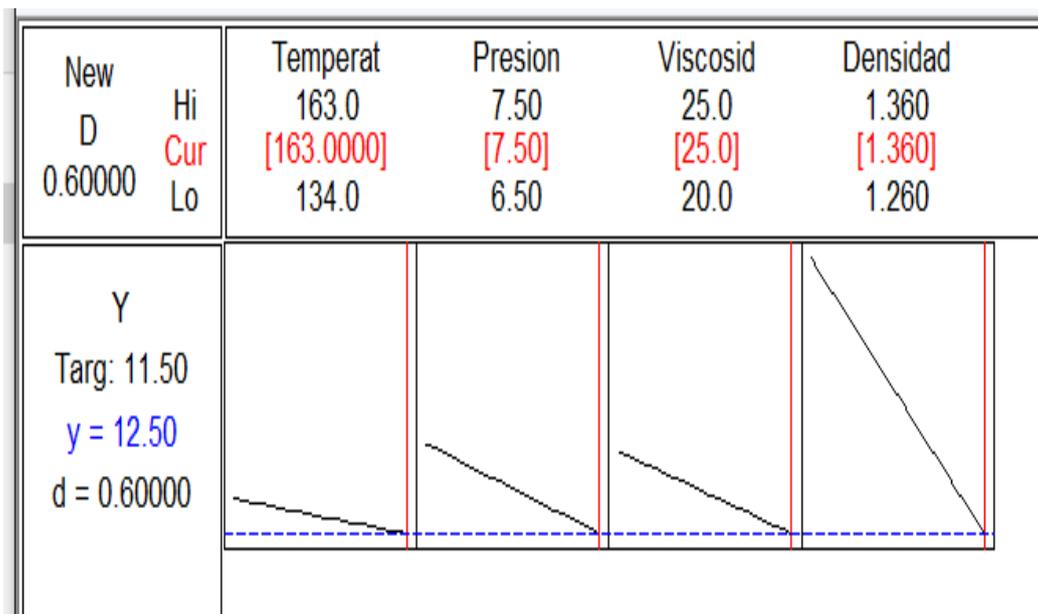


Figura.- 47 Gráfica de optimización para la variable respuesta tiempo

Para finalizar el proceso de optimización es necesario resumir los resultados obtenidos a partir de la gráfica de optimización en un análisis DDE (Tabla 23) donde se puede notar que solo al usar condiciones límites se logra obtener un valor de 12.5 minutos en el ciclo de proceso, situación que se podría resolver al manipular las variables de manera aleatoria. Sin embargo al tomar la viscosidad como variable respuesta es posible manipular e incluso disminuir el valor del tiempo de ciclo que se busca minimizar reduciendo de esta manera la cantidad de ensayos a realizar obteniendo así los valores óptimos.

**Tabla 23.** Parámetros óptimos de proceso

<b>DDE</b>	
<b>Tiempo ciclo (min)</b>	12.5
<b>Temperatura (°C)</b>	163
<b>Viscosidad (Mu)</b>	25
<b>Densidad (gr/cm<sup>2</sup>)</b>	1.36

Al tomar como variable respuesta la viscosidad ("Y") es posible manipular la variable de tiempo de mezclado y así determinar que parámetros afectaría la disminución o aumento del tiempo de mezclado; para alcanzar el tiempo mínimo y determinar las condiciones de operación durante el mezclado y si estas impactarían en el valor de la viscosidad que solicita el cliente de entre 20 y 30 unidades Mooney.

El diagrama de Pareto (Figura 48) resultante de este análisis estadístico muestra que las principales variables que están afectando la viscosidad es una combinación del tiempo y la temperatura (AB en el diagrama de Pareto) relacionándolas directamente y poniendo en segundo lugar la variable tiempo (A en el diagrama de Pareto) como un factor que afecta la viscosidad del compuesto final. Con el diagrama de Pareto es posible evidenciar el efecto del tiempo, la variable a optimizar en relación con todas las variables de proceso pero en este caso es posible manipularlo para obtener su valor óptimo y conocer el efecto sobre el resto de las variables de proceso manteniéndolas dentro de una especificación dada.

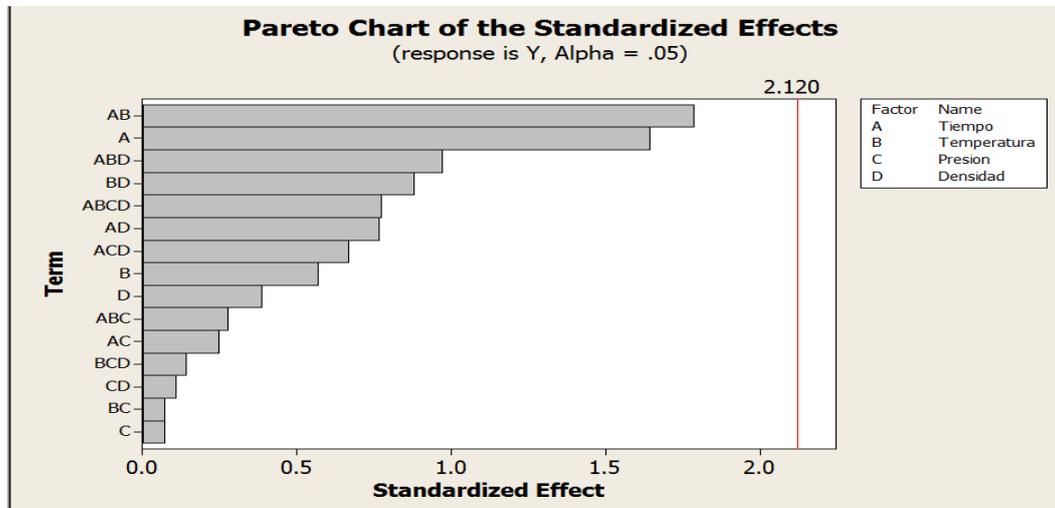


Figura 48. Diagrama de Pareto para la variable respuesta viscosidad

Para alcanzar el tiempo mínimo de proceso, donde de acuerdo a la estadística es posible mantener dentro de parámetros aceptables las variables de proceso se analizó la gráfica de optimización (Figura 49) con las variables tiempo, temperatura, presión y densidad donde se puede manipular el tiempo de proceso reduciéndolo a un mínimo es de 9 minutos siempre y cuando la temperatura cumpla un mínimo de 139° C con una presión de 7 Kg/cm<sup>2</sup> y una densidad promedio de 1.30 gr/cm<sup>2</sup>, dando como resultado una viscosidad de 23 unidades Mooney que se encuentra dentro de especificación minimizando así el tiempo de ciclo de mezclado y asegurando la dispersión y distribución del producto final.

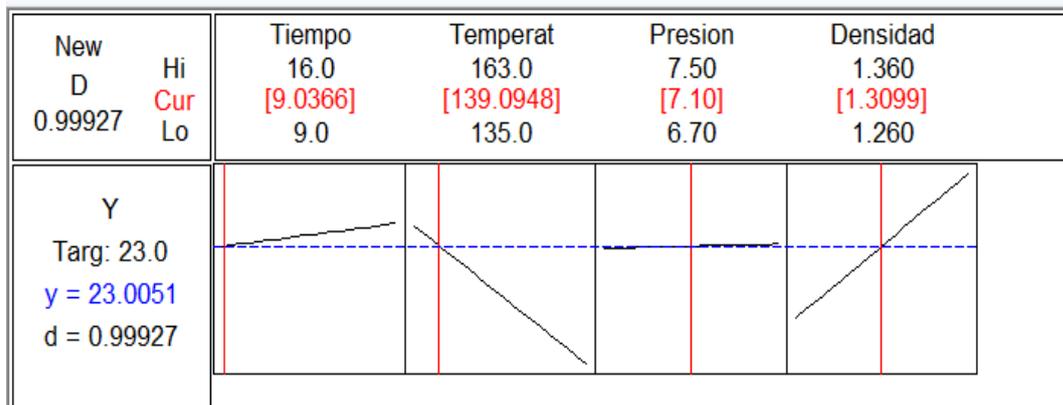


Figura 49. Gráfica de optimización para la variable respuesta viscosidad

Finalmente en la Tabla 24 donde se muestran los resultados de la optimización obtenida a partir de la gráfica anterior mediante un análisis DDE se aprecia que sucedería si el tiempo se reduce a su mínima expresión con un total de 9 minutos de tiempo de ciclo. Las variables son susceptibles de mantenerse dentro de los parámetros establecidos por el cliente de la empresa.

Tabla 24. Parámetros mínimos de proceso

DDE	
Tiempo ciclo (min)	9
Temperatura (°C)	139
Viscosidad (Mu)	23
Densidad (gr/cm <sup>2</sup> )	1.30

Se determinó que el tiempo de operación óptimo es de 12.5 minutos no obstante al usar como variable respuesta la viscosidad, se estableció que es factible reducir el tiempo hasta un mínimo de 9 minutos, siempre y cuando se manipulen de manera simultánea la temperatura densidad y la viscosidad final se pueda mantener en un promedio de 23 unidades Mooney para el producto final asegurando una buena dispersión en el material.

#### **4.2.2 Análisis de resultados estadísticos en línea de producción de mezcla con reacción química**

Al tener disponibles todos los resultados del proceso con reacción química respecto a las variables monitoreadas por el laboratorio de calidad de la empresa, es posible realizar el DDE de todos los resultados obtenidos por medio del programa MINITAB y así determinar que variable está afectando más el proceso de producción.

Debido a que el proceso de producción de esta mezcla requiere de tres pasos, es necesario estudiar las variables en cada uno de los pasos de la producción; inicialmente se analizó el paso correspondiente al perptizado del hule poliisopreno obteniendo el diagrama de Pareto mostrado en la Figura 50.

En el diagrama de Pareto (Figura 50) se puede evidenciar que la principal variable que afecta la viscosidad ("Y") usada como variable de salida, es el tiempo de mezclado (A en el diagrama de Pareto) seguido de una combinación de tiempo y presión (AC en el diagrama de Pareto) debido a que con el tiempo los esfuerzos de corte van dispersando y distribuyendo las partículas de la carga generando un aumento de su viscosidad hasta llegar a la dispersión requerida lo que permite relacionar directamente estas dos variables para optimizarlas de manera simultánea. En segundo término la presión se requiere dentro de la cámara de mezclado para asegurar los esfuerzos de corte haciendo que la variable en combinación con la temperatura afecte el resultado de la variable respuesta viscosidad.

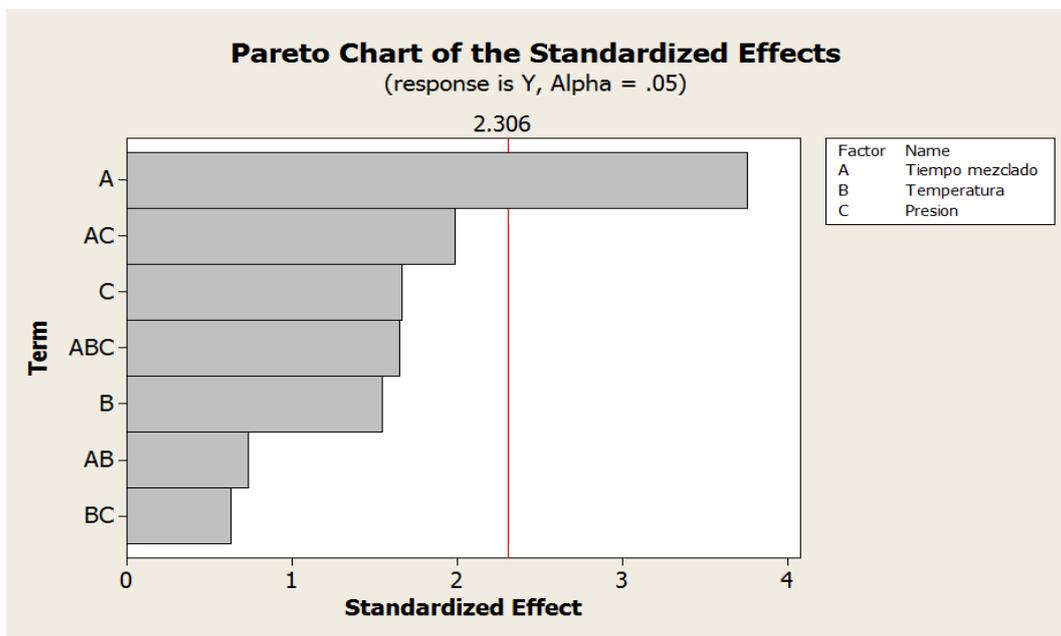


Figura 50. Diagrama de Pareto para el proceso de peptizado

Al realizar la gráfica de optimización usando como variables de control de proceso el tiempo la temperatura y la presión ( Figura 51 ) se realiza el análisis del proceso de producción del peptizado al generar la gráfica con todos los parámetros mencionados encontrando así que para una viscosidad intermedia se puede disminuir el tiempo hasta 4.5 min por ciclo de mezclado con una temperatura optima de 133 °C aproximadamente y una presión de 7 Kg/cm<sup>2</sup> durante el proceso.

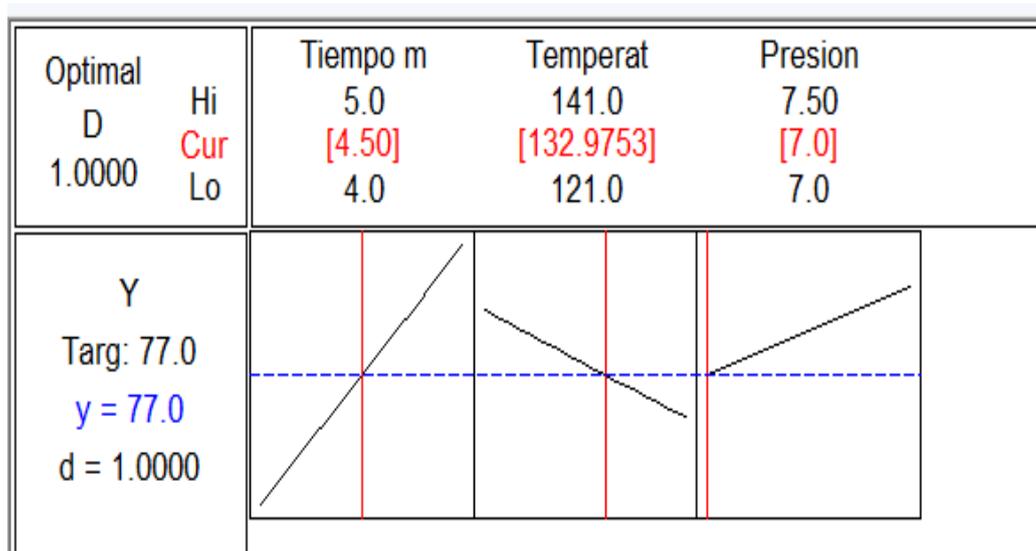


Figura 51. Gráfica de optimización para variable respuesta viscosidad en el proceso de peptizado

Finalmente en la Tabla 25 se resumen los resultados obtenidos a partir de la gráfica de optimización mediante el análisis DDE que permite unificar los valores óptimos de proceso.

Tabla 25. Parámetros óptimos para la producción de de peptizado

DDE	
Tiempo (min)	4.5
Temperatura (°C)	132.9
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	7.0
Viscosidad (Mu)	77

En la segunda fase de mezclado, donde se realiza el llamado máster se elaboró el diagrama de Pareto Figura 52, se evaluó el efecto de las variables de proceso encontrando que la temperatura conjuntamente con la presión (BC en el diagrama de Pareto) son los factores preponderantes que afectan la viscosidad seguido principalmente por el tiempo variable a optimizar en casi todas las variables que se encontraron mediante el diagrama. En este caso se elige a la viscosidad como variable de salida "Y"; ya que además de ser la resultante de las variables de proceso, permite que el tiempo se pueda estimar y optimizar de manera simultánea dentro del ciclo de mezclado.

La combinación de la presión con la variable de temperatura es una relación que en una cámara de mezclado cobra sentido, debido a que al no tener suficiente presión dentro de la misma los esfuerzos de corte no son realizados y por lo tanto la temperatura tardará más tiempo en elevarse, aumentando implícitamente el tiempo de un ciclo de mezclado.

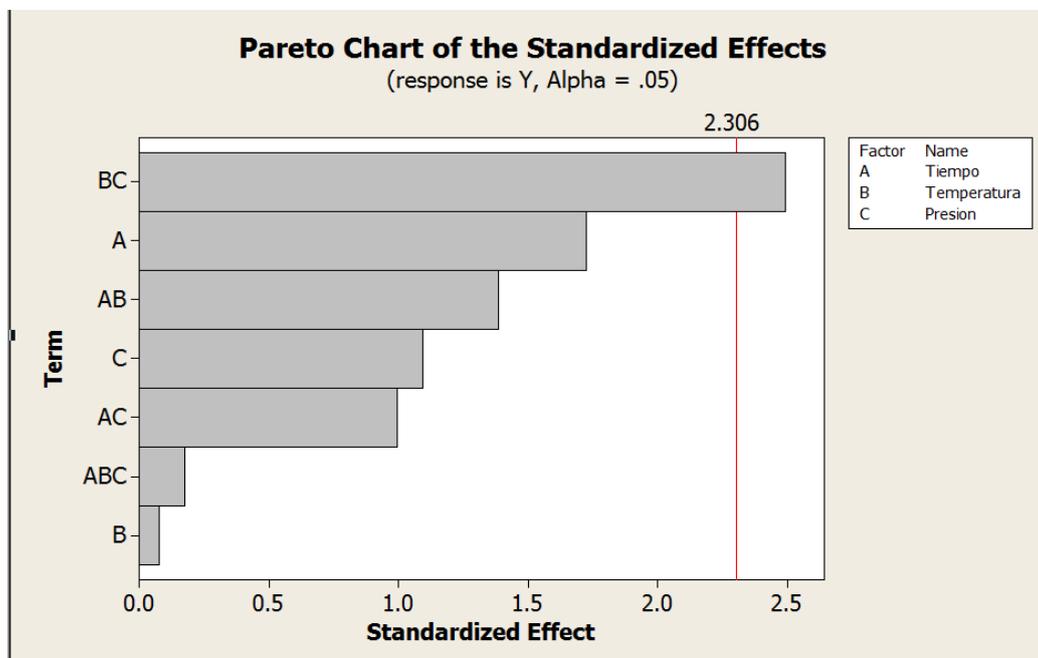


Figura 52. Diagrama de Pareto para el proceso de máster

Al generar la gráfica de optimización ( Figura 53 ) usando la temperatura tiempo y presión como variables de control, es posible observar que el valor óptimo de tiempo se encuentra muy cercano al valor máximo que se da en el estadístico, sin embargo aún queda un margen que puede ser factible de optimización.

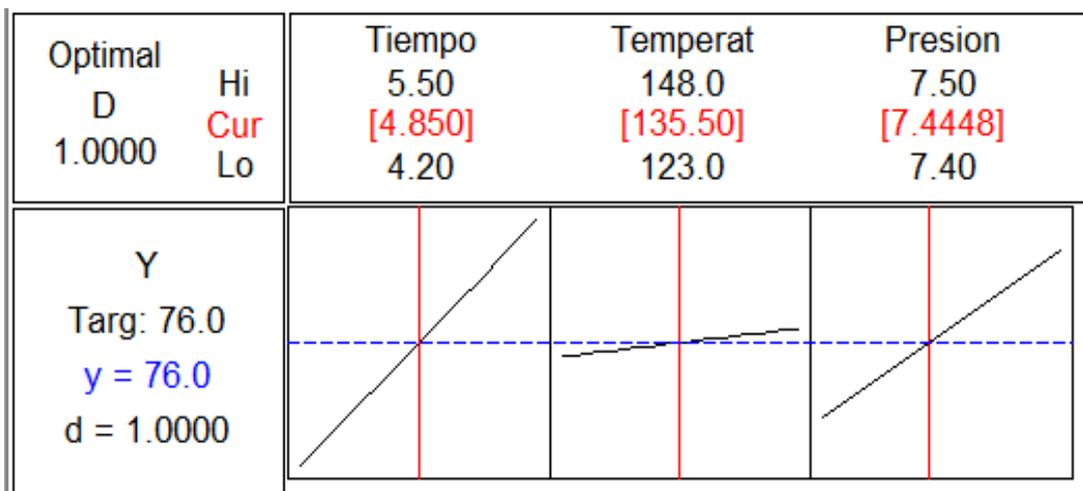


Figura 53. Gráfica de optimización para variable respuesta viscosidad en el proceso de máster

Con el análisis de la gráfica de optimización anterior es posible determinar los valores óptimos mediante un DDE para el control del proceso de mezclado de máster en la Tabla 26.

Tabla 26. Parámetros óptimos del proceso de producción de máster

DDE	
Tiempo (min)	4.8
Temperatura (°C)	135.5
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	7.44
Viscosidad (Mu)	76

Finalmente para concluir el proceso de producción de este compuesto es necesario agregar los agentes acelerantes que inicien la reacción de entrelazamiento del elastómero por lo que el factor de temperatura y tiempo se vuelven sumamente importantes para que el material no sufra una vulcanización prematura durante su mezclado.

Haciendo diversos experimentos a diferentes temperaturas también es posible determinar la cinética de la reacción que afecta el tiempo y la temperatura del proceso debido a que la reacción es de carácter exotérmico (Ver Anexo A).

Al analizar los resultados generados mediante el diagrama de Pareto Figura 54, donde se usaron las variables de proceso tiempo temperatura y presión se estableció, que el principal parámetro que afecta el torque máximo MH; en este caso usado como variable respuesta ("Y") es afectada por la temperatura de proceso (B en el diagrama de Pareto) seguido por la temperatura y el torque (BD el el diagrama de Pareto) y así sucesivamente para el resto de las variables sin embargo se destaca que solamente son factibles de manipularse durante el proceso de mezclado el tiempo la temperatura y la presión .

La combinación de las variables temperatura y torque mínimo son un conjunto de variables que afectan directamente la variable de torque máximo; no obstante el único parámetro que es posible manipular dentro del proceso de mezclado es la temperatura.

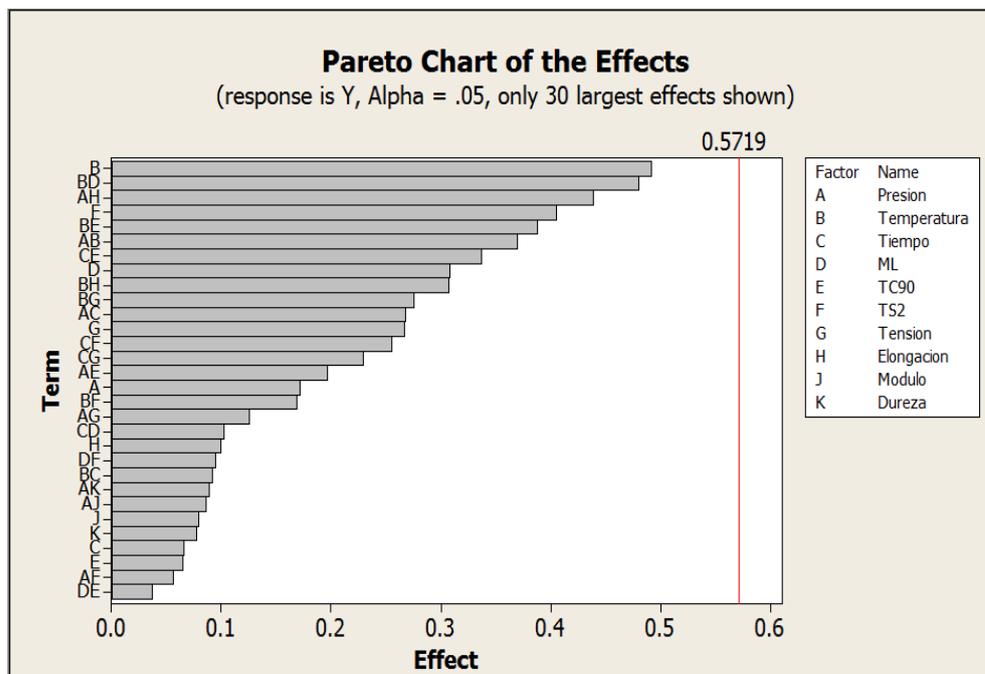


Figura 54. . Diagrama de Pareto para el proceso de acelerado

---

Al realizar la gráfica de optimización del proceso, es posible seleccionar múltiples variables respuesta y optimizarlas de manera simultánea, para las variables que se pueden manipular dentro del proceso de mezclado que en este caso son la presión, el tiempo y la temperatura.

Para la optimización de las variables se designa las siguientes literales:

Y= MH	P=Elongación
M= $ts_2$	Q=Modulo
N= $T_{C90}$	R=Dureza
O= Tensión	

Analizando los resultados de la gráfica de optimización es posible encontrar que los parámetros óptimos si disminuyen con respecto a los valores usuales del proceso, encontrando así una minimización de los mismos (Figura 55).

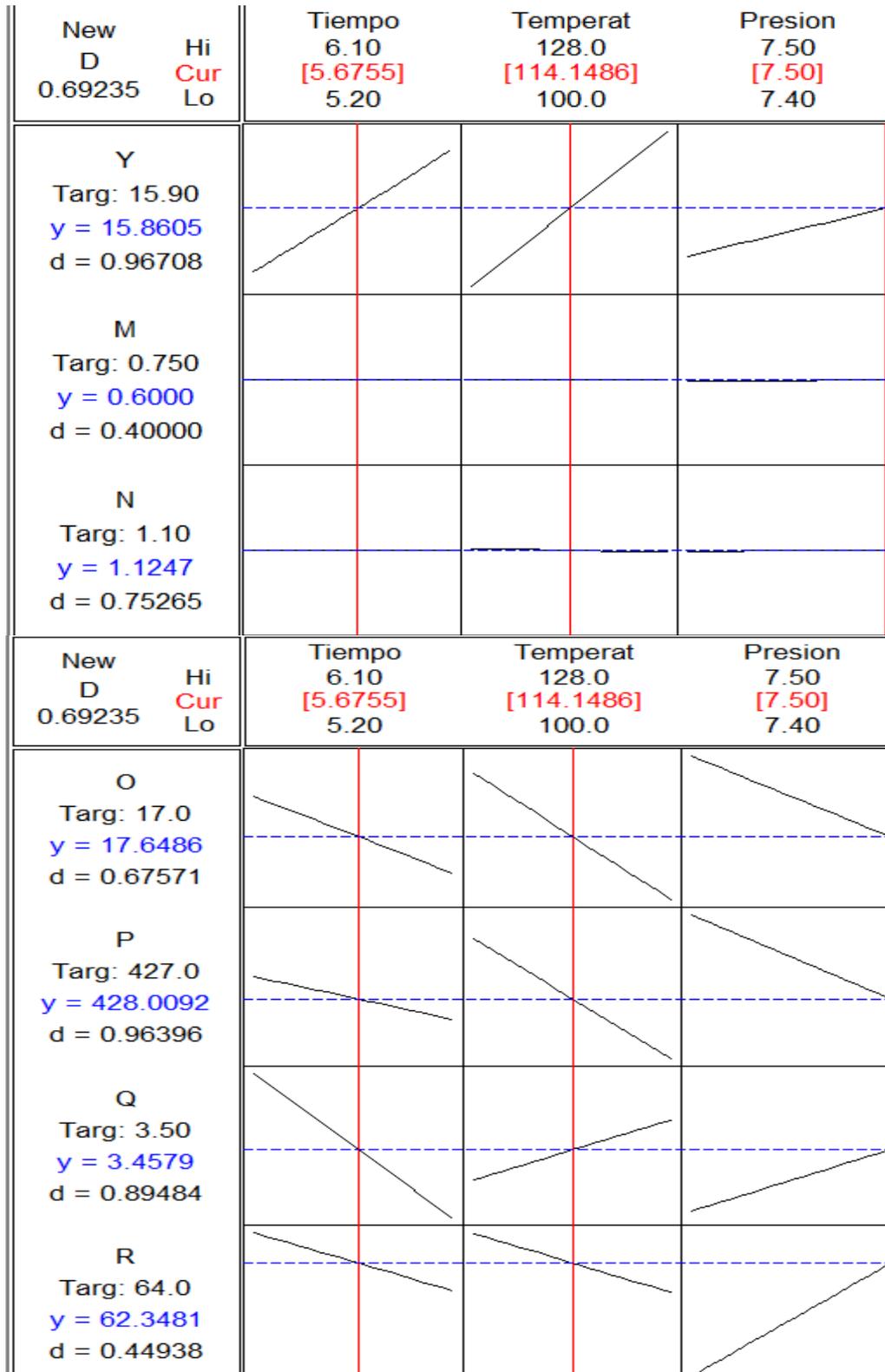


Figura 55. Gráfica de optimización para variable simultaneas en el proceso de acelerado

Finalmente se puede establecer los parámetros óptimos para el control de proceso mostrados en la Tabla 27 obtenidos por medio del DDE que arroja las variables respuesta obtenidas mediante la gráfica de optimización se puede ver en el análisis DDE de la Tabla 28, las cuales en su mayoría cumplen con las especificaciones del cliente final.

Tabla 27. Parámetros óptimos del proceso de producción de acelerado

DDE	
Tiempo (min)	5.6
Temperatura (°C)	114
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	7.5

Tabla 28. Variables respuesta al proceso de optimización en el proceso de acelerado

Variable respuesta	Valor Óptimo	Especificación
Y (MH)	15.8	<b>7 - 11</b>
M ( ts <sub>2</sub> )	0.6	0.5 - 1
N (Tc <sub>90</sub> )	1.1	<b>1.2 - 1.6</b>
O (Tensión)	17.6	15 mínimo
P (Elongación)	428	400 mínimo
Q (Modulo)	3.4	3.1 - 3.8
R (Dureza)	62	61 - 67

Se encontró que debido a los valores reales del proceso no es posible que los valores de Tc<sub>90</sub> y MH se adapten a las especificaciones establecidas por su cliente, sin embargo ya que no se han tenido problemas es posible fijar una especificación interna.

### 4.3 Consumo energético e impacto ambiental

El proceso de mezclado en un Banbury requiere de un consumo energético que para su producción implica el empleo de otros recursos, por lo que al disminuir el consumo energético o bien volverlo óptimo en un proceso de mezclado se impacta positivamente en la disminución de emisiones al ambiente y aumenta la productividad en la empresa donde se realiza el estudio.

Para llevar a cabo un estudio de esta naturaleza, es necesario calcular el consumo de energía antes y después de realizada la optimización consultando las tarifas vigentes al momento de realizar el estudio.

Para esto se encontro que el horario de trabajo es de las 9:00 a 18:00 horas con 30 minutos de comida. Partiendo de esta premisa y considerando una tarifa HM tenemos que se opera en una tarifa de horario intermedio que tiene costos para los diferentes periodos del año señalado en la Tabla 29.

Tabla 29 Tarifas de consumo energético para el periodo de estudio 2015

MES	CARGO POR KILOWATT DE DEMANDA FACTURABLE	CARGO POR KILOWATT - HORA DE ENERGÍA DE PUNTA	CARGO POR KILOWATT - HORA DE ENERGÍA INTERMEDIA	CARGO POR KILOWATT - HORA DE ENERGÍA D
Marzo	\$185.41	\$1.93	\$1.00	\$0.83
Abril	\$186.24	\$1.86	\$0.92	\$0.77
Mayo	\$187.41	\$1.85	\$0.90	\$0.75
Agosto	\$189.58	\$1.83	\$0.86	\$0.72
Septiembre	\$191.27	\$1.91	\$0.94	\$0.79
Octubre	\$193.74	\$1.88	\$0.89	\$0.74

Fuente. [http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/tarifas\\_negocio.asp](http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/tarifas_negocio.asp)

Se aplica la tarifa promedio del horario intermedio para todos los cálculos y se determina, el consumo y costo de proceso para el proceso sin optimizar y optimizado de la mezcla sin reacción química y con reacción química.

En el proceso sin optimización, se obtuvieron los valores presentados en la Tabla 30 mientras que en la Tabla 31 se muestran los resultados del proceso optimizado.

Tabla 30 Costos y consumos actuales de proceso sin optimizar

Proceso	Consumo promedio Amper	Voltaje	kw	Tiempo de trabajo en horas	No de ciclos por día	KWH	\$/KWH	\$/sem.	\$/mes	\$/año
proceso S/R	130	220	28.6	0.23	4	26.312	0.94	1,113	4,451	53,423
proceso C/R (paso 1)	203	220	44.66	0.08	11	39.30	0.896	1,584	6,338	76,061
proceso s/R (paso 2)	203	220	44.66	0.083	10	37.06	0.896	1,494	5,978	71,739
proceso C/R (paso 3)	203	220	44.66	0.096	11	47.16	0.896	1,901	7,606	91,273
						149.84		6,093	24,374	292,498

Tabla 31 Costos y consumos estimados de proceso optimizado

Proceso	Consumo promedio Amper	Voltaje	kw	Tiempo de trabajo en horas	No de ciclos por día	KWH	\$/KWH	\$/sem.	\$/mes	\$/año
proceso S/R	130	220	28.6	0.15	4	17.16	0.94	725	2,903	34,841
proceso C/R (paso 1)	203	220	44.66	0.075	11	36.84	0.896	1,485	5,942	71,307
proceso s/R (paso 2)	203	220	44.66	0.08	10	35.73	0.896	1,440	5,762	69,146
proceso C/R (paso 3)	203	220	44.66	0.093	11	45.69	0.896	1,842	7,368	88,421
						135.42		5,494	21,976	263,716

Actualmente la empresa se encuentra laborando bajo un ciclo no óptimo con tiempos de ciclo largo y consumos de energía altos de baja productividad, al reducir sus tiempo de ciclos de mezclado esto les permitirá un mejor uso de los recursos energético aumentando su productividad como se muestra en la Tabla 32.

Tabla 32 Comparación del número de ciclos por día

	<b>No. de mezclas actuales</b>	<b>No. Mezclas estimadas después de la optimización</b>
<b>Proceso S/R</b>	4	6
<b>Proceso C/R PASO 1</b>	11	13
<b>Proceso C/R PASO 2</b>	10	12
<b>Proceso C/R PASO 3</b>	11	11

---

## Conclusiones

El tiempo de mezclado óptimo para el proceso de producción de la mezcla con base elastomérica de copolímero isobutileno isopreno, donde no se lleva a cabo una reacción química es afectado directamente por la cantidad de cargas que contiene la formula, esto se ve relacionado directamente con la temperatura, como la variable que más afecta el tiempo de ciclo, lo cual se comprobó al realizar el diagrama de Pareto, evidenciando con la mala dispersión del compuesto final, mostrada en las imágenes de las micrografías obtenidas.

Es posible obtener el tiempo óptimo mínimo de 9 minutos en el mezclado sin reacción química al usar como variable de salida a la viscosidad de la mezcla final obteniendo así los mejores resultados que conducen a un menor consumo de energía y a una mayor productividad al reducir los ciclos de mezclado manteniendo la calidad del producto.

Es posible obtener un modelo de operación DDE óptimo al establecer como variables de salida la viscosidad del producto final.

El hule isobutileno isopreno, base elastómera del producto sin reacción química tiene un impacto negativo en el proceso de mezclado, al encontrarse muy cercano e incluso fuera de los límites especificados por el proveedor, ya que al tener una alta viscosidad este requerirá mayores esfuerzos de corte para que la fase polimérica se encuentre reblandecida y sea capaz de absorber los componentes de la formulación de la mezcla final.

El proceso de mezclado con base elastomérica de poliisopreno que implica una reacción química que requiere de tres fases de mezclado para realizarse, es factible de efectuarse en tiempos relativamente más cortos al optimizar la viscosidad de los primeros dos pasos o fases, obteniéndose valores de 4.5 minutos para el primer paso con un límite superior en de 5.0 minutos y un límite inferior 4.0 minutos mientras que para el segundo paso se definió un tiempo

optimo de 4.8 minutos con límite superior de 5.5 minutos y límite inferior de 4.2 minutos consiguiendo reducir los ciclos de mezclado aumentando la productividad y disminuyendo los costos implícitos en el consumo de energía.

La tercera fase del proceso con base elastomérica de poliisopreno es principalmente afectada por la temperatura al presentarse una reacción de carácter exotérmico, y mediante el optimizador de MINITAB es posible encontrar los valores óptimos de trabajo para el control de las variables respuesta de manera simultánea obteniéndose valores óptimos de 5.6 min. por ciclo a una temperatura de descarga de 114°C y una presión de 7.5 Kg/cm<sup>2</sup> con valores de  $ts_2$ , tensión, elongación, modulo y dureza que cumplen la especificación deseada no así para los parámetros de  $T_{C90}$  y MH.

Es posible minimizar el impacto ambiental al reducir el consumo de energía, optimizando los ciclos de mezclado al consumir 10% menos energía, lo que permite aumentar la productividad y rentabilidad del proceso de manera simultánea al poder realizar un mayor número de ciclos de mezclado por hora.

El método más adecuado para la determinación de la temperatura de la mezcla en la cámara de mezclado es el termopar, debido al contacto directo que este tiene con la mezcla durante el proceso de mezclado.

---

Las pérdidas de materia prima en el proceso de mezclado son generadas por la humedad de la materia prima, gases de vulcanización y en su mayoría por el manejo manual de la materia prima en planta, impactando también de manera negativa en la salud de los trabajadores al manipular compuestos aromáticos de manera continua y produciendo emisiones al ambiente que también representan materia prima que se deja de alimentar al proceso generando pérdidas económicas.

La minimización de ciclos de mezclado permite el aumento de la productividad, lo que reducirá considerablemente los tiempos de entrega, ofreciendo una ventaja competitiva a la empresa al ofrecer servicios más eficientes dentro del mercado de la mezcla de elastómeros.

---

## Recomendaciones

Se recomienda actualizar los límites de control para las variables de torque máximo MH y  $T_{c_{90}}$  para mantenerlos dentro de nuevos valores que se encuentren más apegados a los valores que se obtiene de línea.

Se exhorta a controlar la calidad de la materia prima usada en cada lote de producto elaborado, ya que al recibir materiales que salen de la especificación establecida o que están muy cercanas a los valores límite estas aumentarán el trabajo mecánico ejercido en la maquinaria y del mismo modo se sumará a las variables que ya se deben controlar produciendo retrasos y rechazos al final del proceso, aumento en el consumo de energía y desgaste en los equipos de proceso.

Se sugiere el aumento en la velocidad de los husillos en la cámara de mezclado, lo que permitirá aumentar la temperatura y esfuerzos de corte dentro de la cámara de mezclado en un tiempo menor, aumentando directamente la productividad y calidad del producto final debido a una buena distribución de las cargas.

El proceso presenta fugas y pérdidas de materia prima emitidas al ambiente durante el vertido en la puerta de carga del proceso, aun cuando se cuenta con extractores para este tipo de pérdidas se considera una mejor opción la automatización del proceso para disminuir o evitar las emisiones al ambiente mediante mamparas atrapa polvos, o extractores de campana móviles que apoyen la extracción de campana existente evitando de este modo las pérdidas económicas involucradas.

Reducir al mínimo el tiempo de espera entre cada carga de materia prima a Banbury para la producción de un nuevo lote.

## Bibliografía

- [1] M. Plásticos, “UD 5.:Materiales Plásticos,” 2007.
- [2] H. A. W. y B. G. Reuben, “Capítulo 4 Elastómeros,” en *Productos Químicos Organicos Industriales Tecnología, Formulaciones y Usos*, 2012, p. 522.
- [3] M. Morton, “Rubber Technology,” *Springer*, 2010. [Online]. Available: [http://www.amazon.com/Rubber-Technology-Edition-M-Morton/dp/9048140102/ref=sr\\_1\\_1?ie=UTF8&qid=1353946911&sr=8-1&keywords=Rubber+Technology+++morton](http://www.amazon.com/Rubber-Technology-Edition-M-Morton/dp/9048140102/ref=sr_1_1?ie=UTF8&qid=1353946911&sr=8-1&keywords=Rubber+Technology+++morton).
- [4] L. D. B. y J. Fajen, “Industria del caucho,” *Beliczky y John Fajen*, México, p. 20, 1993.
- [5] F. B. Álvarez, “Leccion 9 Plásticos/preparación de las materias primas,” 2015. [Online]. Available: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion9.PLASTICOS.PreparacionMateriasPrimas.pdf>.
- [6] T. R. TECH and P. F. Ramos, “Tecnología del Hule,” 2013.
- [7] Academic Press Inc., *Science and Technology of Rubber*. New York: Rubber Division of the American Chemical Society, 1978.
- [8] A. Hasan, H. S. Rochmadi, and S. Honggokusumo, “Effect of Rubber Mixing Sequence Variation Upon Bound Rubber Formation and Its Physical Properties,” *Asian J. Chem.*, vol. 25, p. 5, 2013.
- [9] N. Nakajima, “The Science and Practice of Rubber Mixing,” in *The Science and Practice of Rubber Mixing*, Rapra Thecnology LTD, 1999, p. 415.
- [10] J. F. Funt, *Mixing of Rubber*, 4th ed. Unated Kingdom: Smithers Rapra Technology Limited, 2009.
- [11] Z. Zhang, K. Song, T. P. Tong, and F. Wu, “A novel nonlinear adaptive Mooney-viscosity model based on DRPLS-GP algorithm for rubber mixing process,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 112, pp. 17–23, 2012.
- [12] P. Wang, C. Yang, X. Tian, and D. Huang, “Adaptive nonlinear model predictive control using an on-line support vector regression updating strategy,” in *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol. 22, no. 7, pp. 774–781.
- [13] C. Zhang, S. Chen, F. Wu, and K. Song, “A novel Q-based online model updating strategy and its application in statistical process control for rubber mixing,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 5, pp. 796–803, 2015.

- 
- [14] M. A. Mansilla, A. J. Marzocca, C. Macchi, and A. Somoza, "Influence of vulcanization temperature on the cure kinetics and on the microstructural properties in natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing," *Eur. Polym. J.*, vol. 69, pp. 50–61, 2015.
- [15] J. O. Pinedo, "Simulacion de procesos en ingenieria quimica," *blog*, 2011. [Online]. Available: <http://modeladoysimulacioneniqu.webnode.es/simulacion-en-ee/simulacion-de-procesos-quimicos-usando-aspen-plus/>. [Accessed: 01-Jun-2015].
- [16] J. . Prausnitz, *Termodinamica-Molecular*. 2000.
- [17] A. Tech, "Manual Aspen Polymers," *User Guide Volume 2*, vol. 2. p. 250, 2011.
- [18] A. International, *Standard test methods for rubber-Viscosity, stressrelaxation,and pre-vulcanization characteristics (Money viscometer)*. USA, 2003, p. 11.
- [19] C. E. C. C. A. . Macías, *Formulacion y vulcanizacion de Hules*, 1ra ed. Mexico, 2006.
- [20] R. de la V. S. Humberto Gutierrez Pulido, *Analisis y Diseño de Experimentos*, Segunda ed. 2012.
- [21] J. L. Gu. D. y J. S. Almazán, *Nueva enciclopedia tematica Planeta Matematicas*, 6° ed. Barcelona, 1993.
- [22] S. Nozu, H. Tsuji, and K. Onishi, "A Prediction Model for Rubber Curing Process," in *1Okayama Prefectural University 2Chugoku Rubber Industry Co. Ltd. Japan*, no. 2010, 2011, p. 21.
- [23] P. Dr. K, "The monsanto cure simulator and equivalent cure calculations," 1969.
- [24] L. Octave, *Ingeniería de las reacciones químicas*, 3ra. edici. México, 2009.

---

# Anexos

## A. Propuestas de Simulaciones de Proceso

### I. Simulación en ASPEN para un proceso de mezclado sin reacción química

Para finalizar la optimización se analizó la posibilidad del uso de un simulador de proceso como ASPEN en donde se establecieron posibles opciones para su uso en trabajos futuros.

Es posible realizar una simulación de procesos con los datos obtenidos durante el monitoreo de las distintas variables, estas se alimentan al simulador de procesos ASPEN para establecer las condiciones de operación inicial y así obtenerlas condiciones óptimas de operación

Como primer paso es necesario adicionar las distintas materias primas necesarias para la simulación Figura 56. Donde se encontró una primera limitante, dado que el simulador, no cuenta con un sistema de adición de componentes que se encuentran presentes como una mezcla de hidrocarburos característica que presenta el aceite naftenico integrado por varios compuestos como el n-pentacosano, ciclo pentano y ciclo hexano, presentes en diversas proporciones no reveladas por el proveedor ni por su productor; por lo que es válido proponer una composición base que simule un comportamiento de la materia prima en la mezcla. También se realizan modificaciones para el negro de humo usando como materia prima el aceite de antraceno solamente para simular el comportamiento de este elemento.

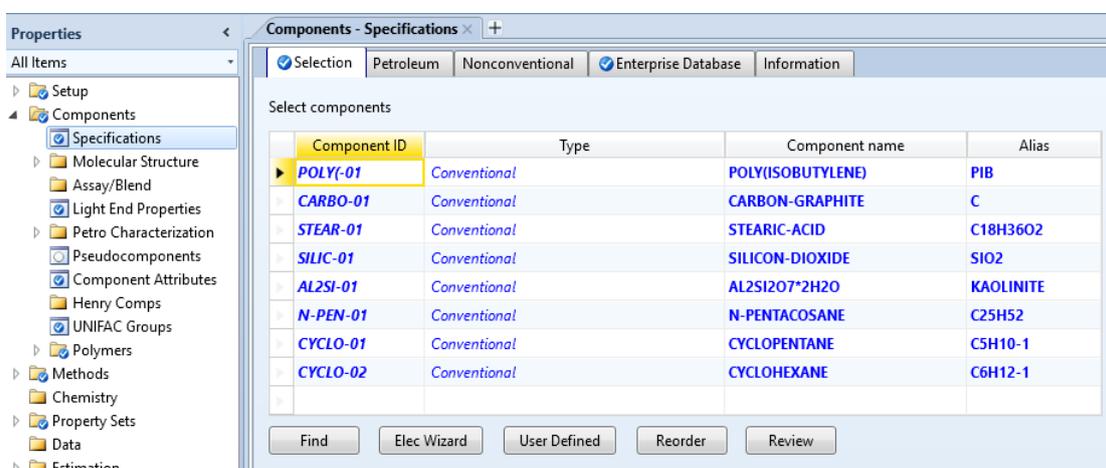
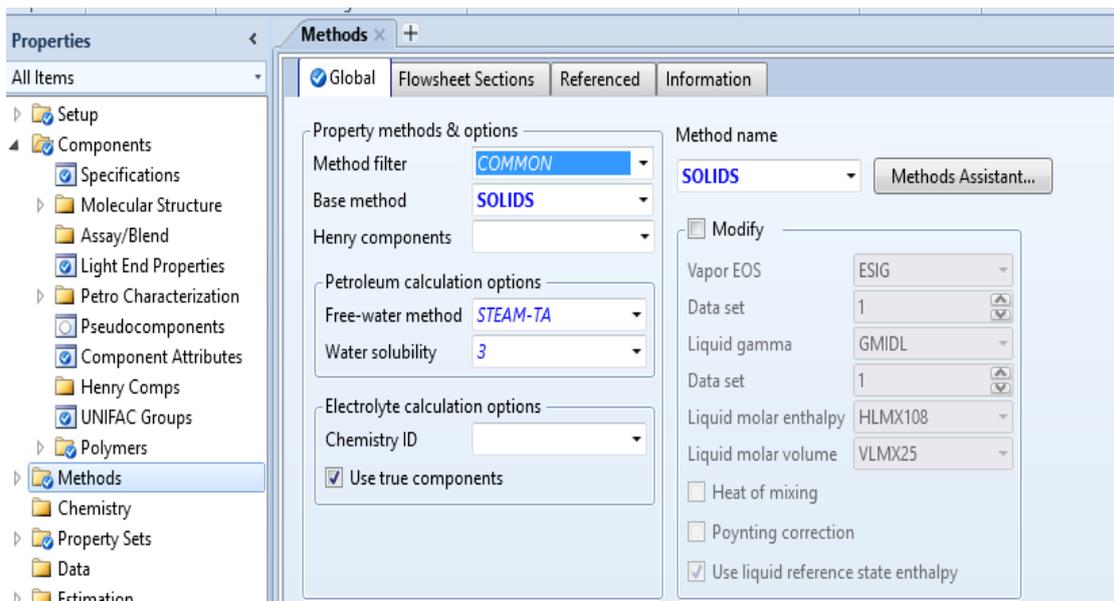


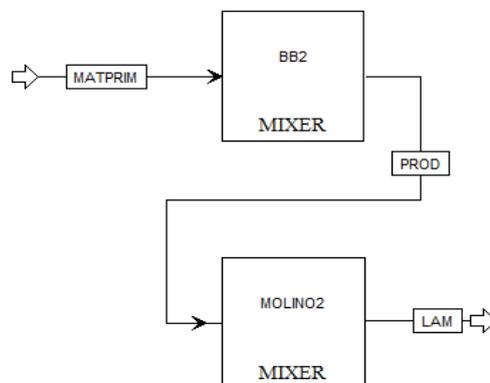
Figura 56. Adición de materias primas al simulador

Una vez adicionadas las materias primas se requiere definir el modelo termodinámico que reproduce el comportamiento de la mezcla final adaptable a los sólidos que se muestra en la Figura 57.



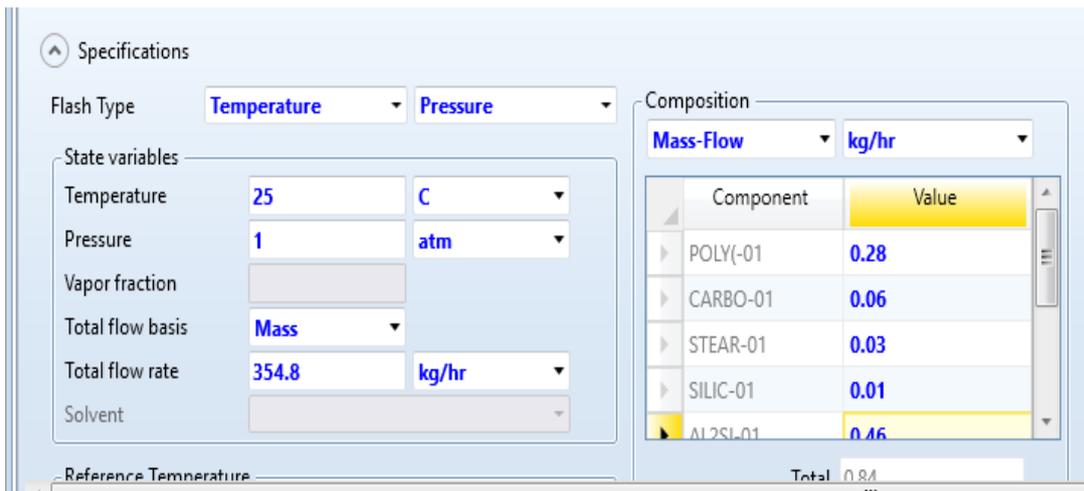
**Figura 57.** Definición del modelo termodinámico

Una vez establecido el modelo termodinámico es factible realizar el diagrama de proceso donde se propone el uso de una caja de mezclado que se adapta de mejor manera la presentación de las materias primas en estado sólido como el que se muestra en la Figura 58.



**Figura 58.** Diagrama de proceso del proceso sin reacción química

Al construir el diagrama de flujo es necesario establecer las condiciones de alimentación de la corriente de materia prima y las condiciones de operación dentro del mezclador mismas que se muestran en la Figura 59 y 60 respectivamente.



Specifications

Flash Type: Temperature Pressure

State variables:

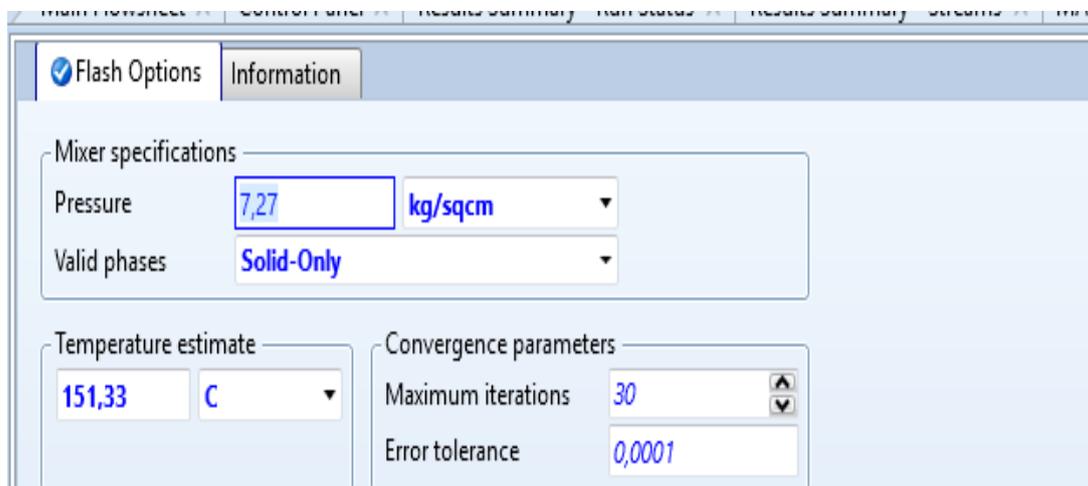
- Temperature: 25 C
- Pressure: 1 atm
- Vapor fraction: [ ]
- Total flow basis: Mass
- Total flow rate: 354.8 kg/hr
- Solvent: [ ]

Composition:

Mass-Flow kg/hr

Component	Value
POLY(-01)	0.28
CARBO-01	0.06
STEAR-01	0.03
SILIC-01	0.01
AL2SI-01	0.46
Total	0.84

**Figura 59.** Condiciones de alimentación de materia prima



Flash Options Information

Mixer specifications:

- Pressure: 7,27 kg/sqcm
- Valid phases: Solid-Only

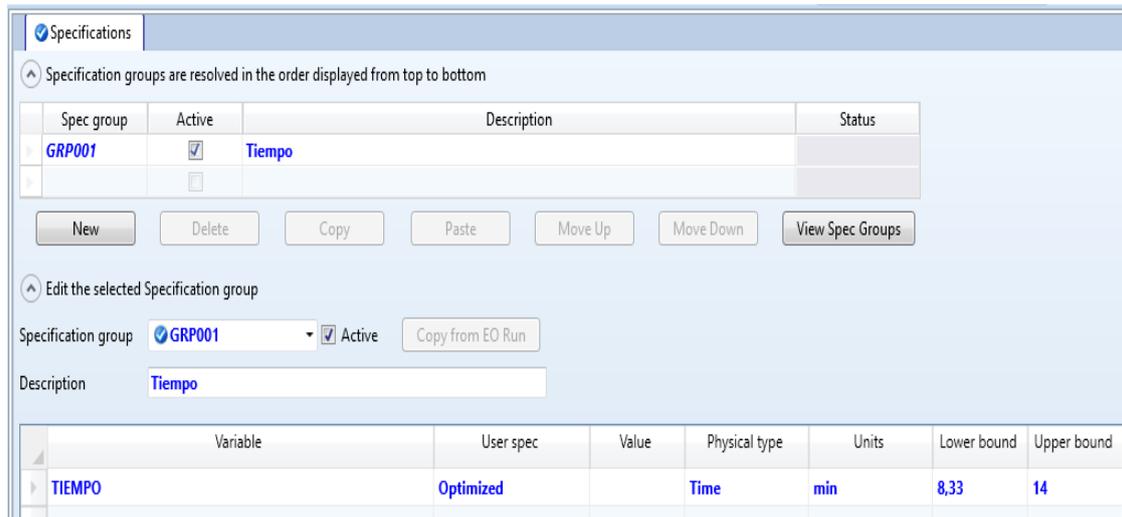
Temperature estimate: 151,33 C

Convergence parameters:

- Maximum iterations: 30
- Error tolerance: 0,0001

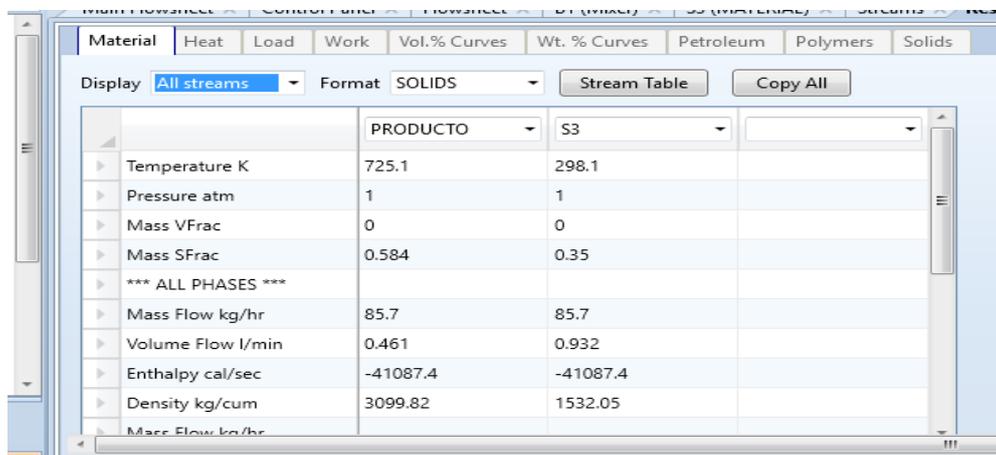
**Figura 60.** Especificaciones del mezclador

Como último paso para la optimización es posible adicionar dentro del mezclador la variable de tiempo para poder ser optimizado dentro del ciclo de mezclado en la Figura 61 donde los parámetros límite también son obtenidos a partir de la experimentación.



**Figura 61.** Condiciones de optimización del tiempo de mezclado

Al simular este tipo de procesos se presentaron limitantes como, la falta de materias primas en el simulador lo que causa el uso de materiales que simulan el comportamiento final de esta materia prima en la mezcla pero principalmente al realizar la simulación y analizar los resultados obtenidos fue evidente el error en la temperatura del producto y se encontró que esta varía al modificar el estado físico de las materias primas de convencional a sólido, al variar una a una el estado físico de las materias primas se hizo evidente que el  $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$  es un material que altera de manera grave la entalpia de la mezcla produciendo elevadas temperaturas en la corriente de producto situación que dista de la realidad al obtener temperaturas hasta de  $450^{\circ}C$  que no son posibles debido a que solo se realiza un mezclado físico (Figura 62).



	PRODUCTO	S3
Temperature K	725.1	298.1
Pressure atm	1	1
Mass VFrac	0	0
Mass SFrac	0.584	0.35
*** ALL PHASES ***		
Mass Flow kg/hr	85.7	85.7
Volume Flow l/min	0.461	0.932
Enthalpy cal/sec	-41087.4	-41087.4
Density kg/cum	3099.82	1532.05
Mass Flow kg/hr		

**Figura 62.** Corriente de producto

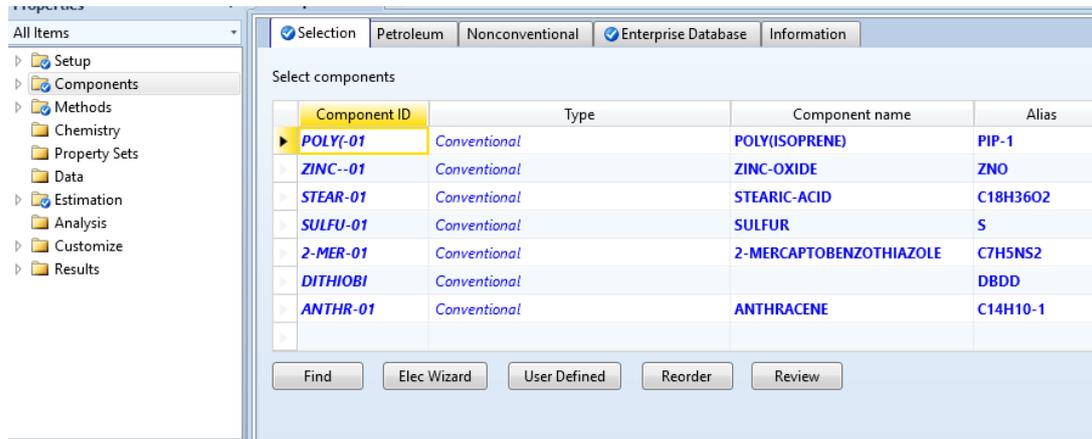
Existen otros factores como la adición de un factor externo de fuerza que atiende a la variable de las revoluciones por minuto del husillo que requiere de la programación de un nuevo equipo de proceso presentando una ventana de oportunidad para el desarrollo posterior de nuevos temas de estudio lo que en este caso impidió la optimización del proceso por este medio.

## **II. Simulación en ASPEN para un proceso de mezclado con reacción química**

Ya obtenidos todos los valores necesarios a partir del monitoreo a pie de proceso se procede a realizar la simulación alimentando los datos promedio obtenidos al simulador.

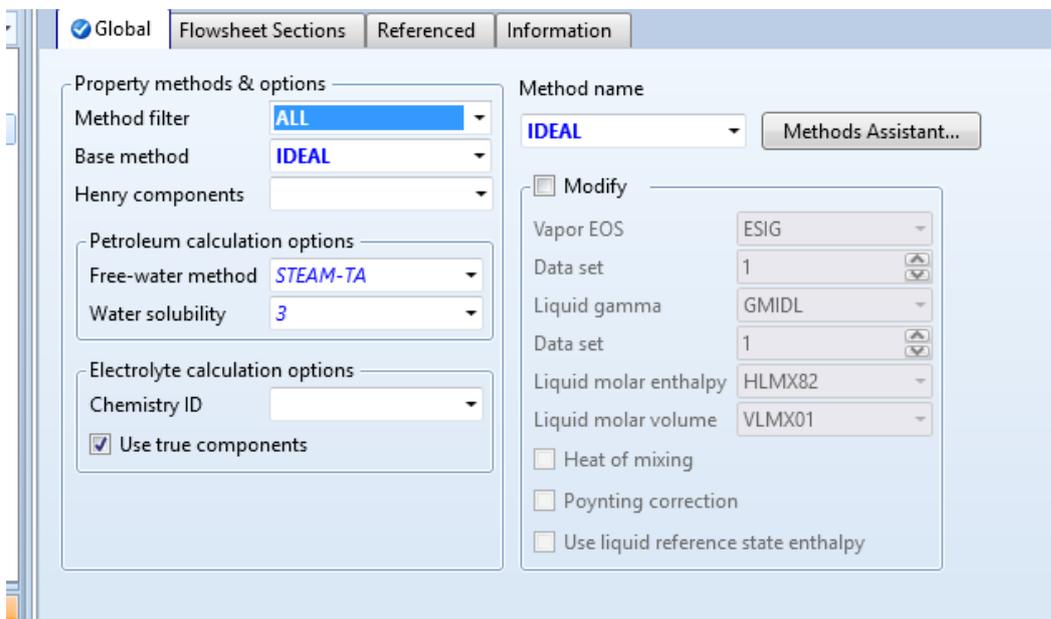
Inicialmente se requiere adicionar todas las materias primas usadas durante la simulación de los tres pasos, pero debido a la confidencialidad que mantiene el proveedor de materias primas con respecto a la información técnica de la materia prima derivado de sulfonamida y a la baja proporción que representa con respecto al volumen total de la mezcla esta materia prima se puede omitir por su poco aporte al volumen total de la mezcla elastomérica; también se realiza la adición de hidrocarburos aromáticos con objeto de simular el comportamiento de una mezcla de hidrocarburos tipo aceite aromático usada en la mezcla original conformada por benceno, tolueno etil benceno y xileno principalmente en proporciones variadas como se muestra en la Figura 63.

Existen materias primas que no se encuentran en la base de datos por lo que es necesario agregarlas de manera manual adicionando las propiedades físicas de cada compuesto.



**Figura 63.** Adición de materias primas al simulador

Una vez adicionadas las materias primas es necesario seleccionar el modelo termodinámico y se sugiere el modelo ideal en este caso para el uso de sólidos en el mezclado para describir el comportamiento de la mezcla (Figura 64).



**Figura 64.** Definición de modelo termodinámico

Para poder representar el proceso es necesario crear un diagrama de flujo que representa cada una de las operaciones que se realizan dentro del proceso que es representado mediante el diagrama mostrado en la Figura 65.

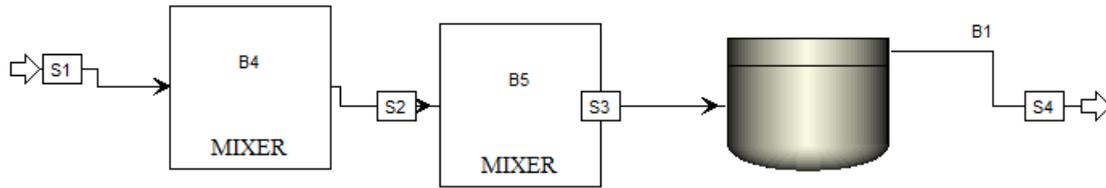


Figura 65. Diagrama del proceso con reacción química

Para cada uno de los pasos del proceso de simulación es necesario proporcionar los datos a las corrientes de alimentación de la materia prima y a cada equipo indicando el porcentaje de cada materia prima con respecto al total de la mezcla. Para este caso al realizarse una reacción de vulcanización dentro del proceso es necesario usar un reactor donde sea posible simular una reacción química.

El reactor requiere las características cinéticas para que el modelo funcione y debido a que el modelo que la bibliografía propone es un modelo de Arrhenius de orden uno se requerirá un valor de energía de activación (Figura 66).

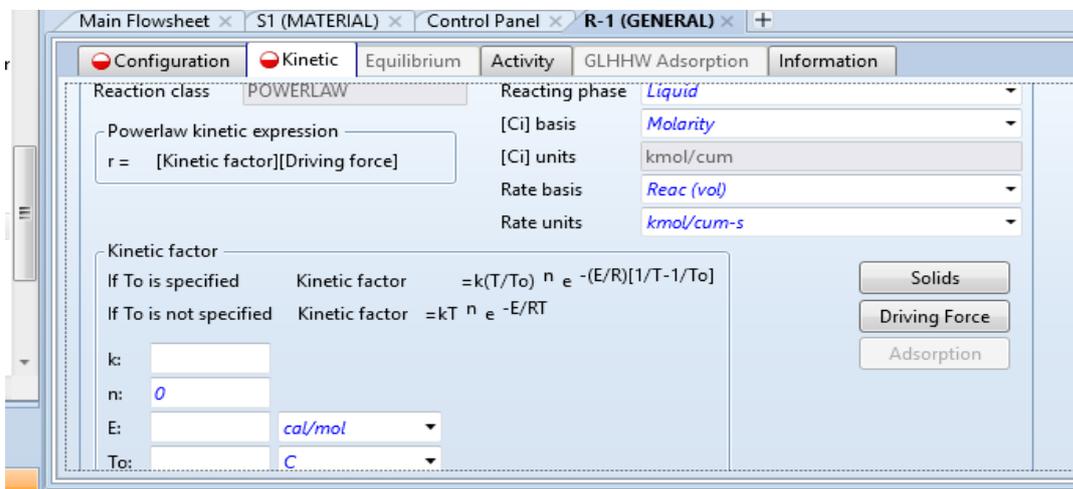


Figura 66. Requerimientos cinéticos de la reacción

Con el comportamiento que presenta el proceso de evaluación de reometría en el producto vulcanizado al graficar los datos de la experimentación a diversas temperaturas (Grafica 3 y 4) se plantea la determinar la cinética de la reacción de acuerdo al siguiente apartado.

Para finalizar la simulación se encontró que se presenta un problema similar al caso de mezclado sin reacción química ya que también se requiere de un trabajo mecánico que requiere de programación presentando una ventana de oportunidad para el desarrollo de trabajos futuros.

### Calculo de la cinética de reacción

Este proceso requiere de una reacción química para iniciar el proceso de vulcanización con azufre, por lo que para ingresar todos los datos al simulador ASPEN es necesario determinar la cinética química que gobierna dicha reacción, la cual es posible obtener mediante el análisis reométrico a diversas temperaturas esto debido a que el principio de operación del reómetro es la ecuación de Arrhenius [22].

$$K = A * e^{\frac{-EA}{RT}}$$

Los reómetros son extensamente usados para determinar las características de curado de un compuesto de hule sometiendo una muestra de hule en una cavidad cerrada a altas temperaturas sometándolo a deformaciones regulares que generan un torque que se registra a diferentes tiempos que es equivalente a la conversión en un tiempo dado. [23]. Muchas reacciones químicas incluidas en el proceso de vulcanización del hule son influidas por la temperatura por lo que la ecuación de Arrhenius es apta para describir el comportamiento de la reacción de vulcanización lo que nos permite determinar de manera gráfica la energía de activación.

Para poder llevar a cabo la determinación de este caso particular fue necesario realizar reometrías a distintas temperaturas en dos experimentos, de donde se obtienen los resultados mostrados en las Tabas 33 y 34 que al graficarse en ambos casos ( Graficas 3 y 4) y donde se considera que Tc o tiempo de curado es igual a la conversión que se da en un tiempo dado.

Con lo anterior se hace evidente la presencia de una reacción de orden uno en donde la ecuación para determinar la constante de velocidad debido a que se lleva a cabo en fase sólida y en una sola fase homogénea será descrita mediante la siguiente ecuación:

$$k = \frac{1}{T} * \ln\left(\frac{1}{1 - xa}\right)$$

Una vez obtenidos los valores para la constante de velocidad  $k$  es necesario resolver mediante método gráfico. Al graficar el logaritmo natural de  $K$  vs el inverso de la temperatura para obtener el valor de la energía de activación de la reacción que requiere el simulador ASPEN para realizar la reacción. La solución se encuentra mediante una regresión lineal en la forma:

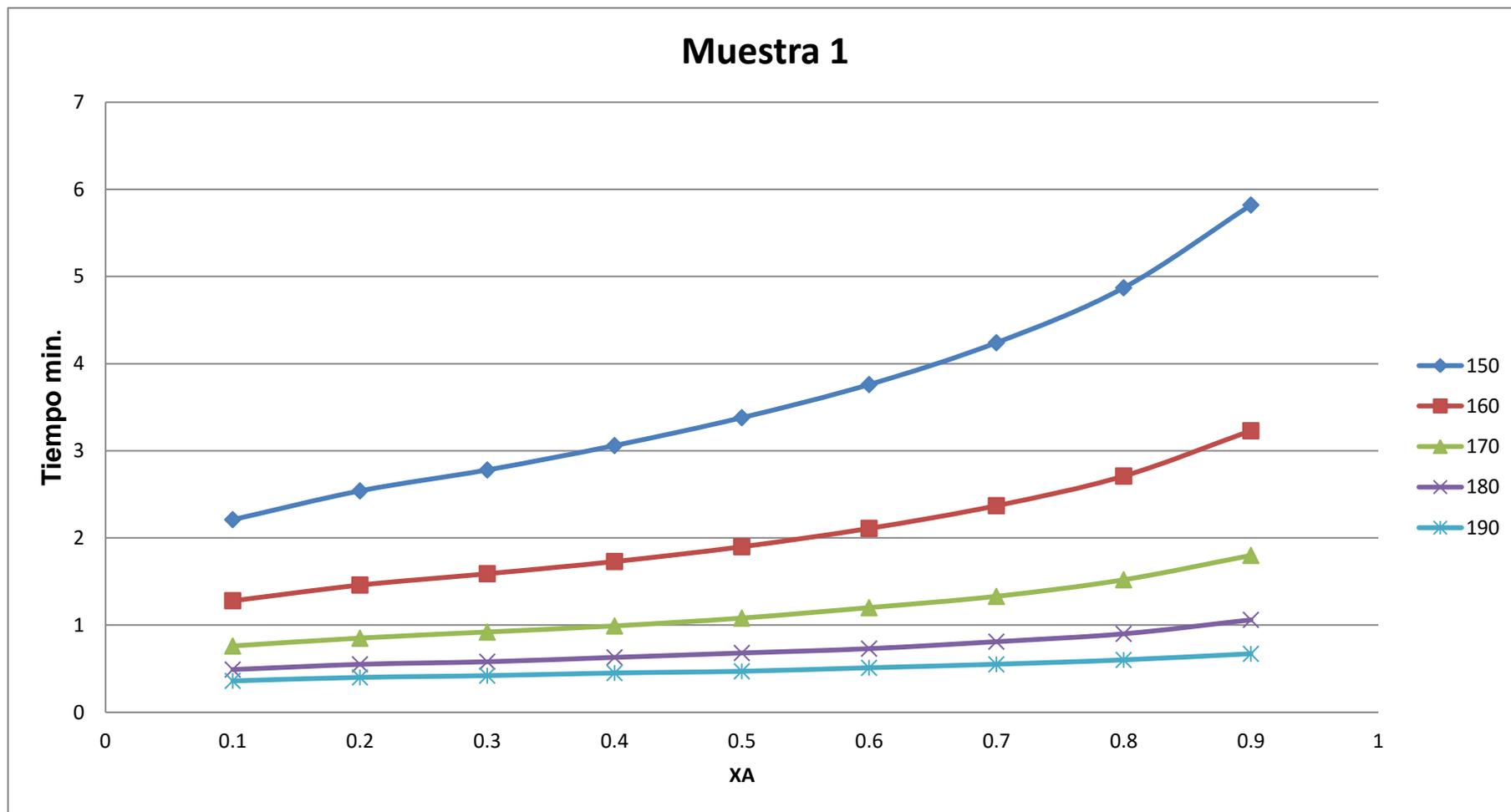
$$y=mx+b$$

Finalmente se obtiene un valor de  $m$  con una regresión lineal que corresponde al valor de la Energía de activación ( $E_a$ ) equivalente a la pendiente, valor que se ingresa al simulador.

$$\mathbf{m= 442.48 J/mol}$$

**Tabla 33.** Cinética de la muestra uno.

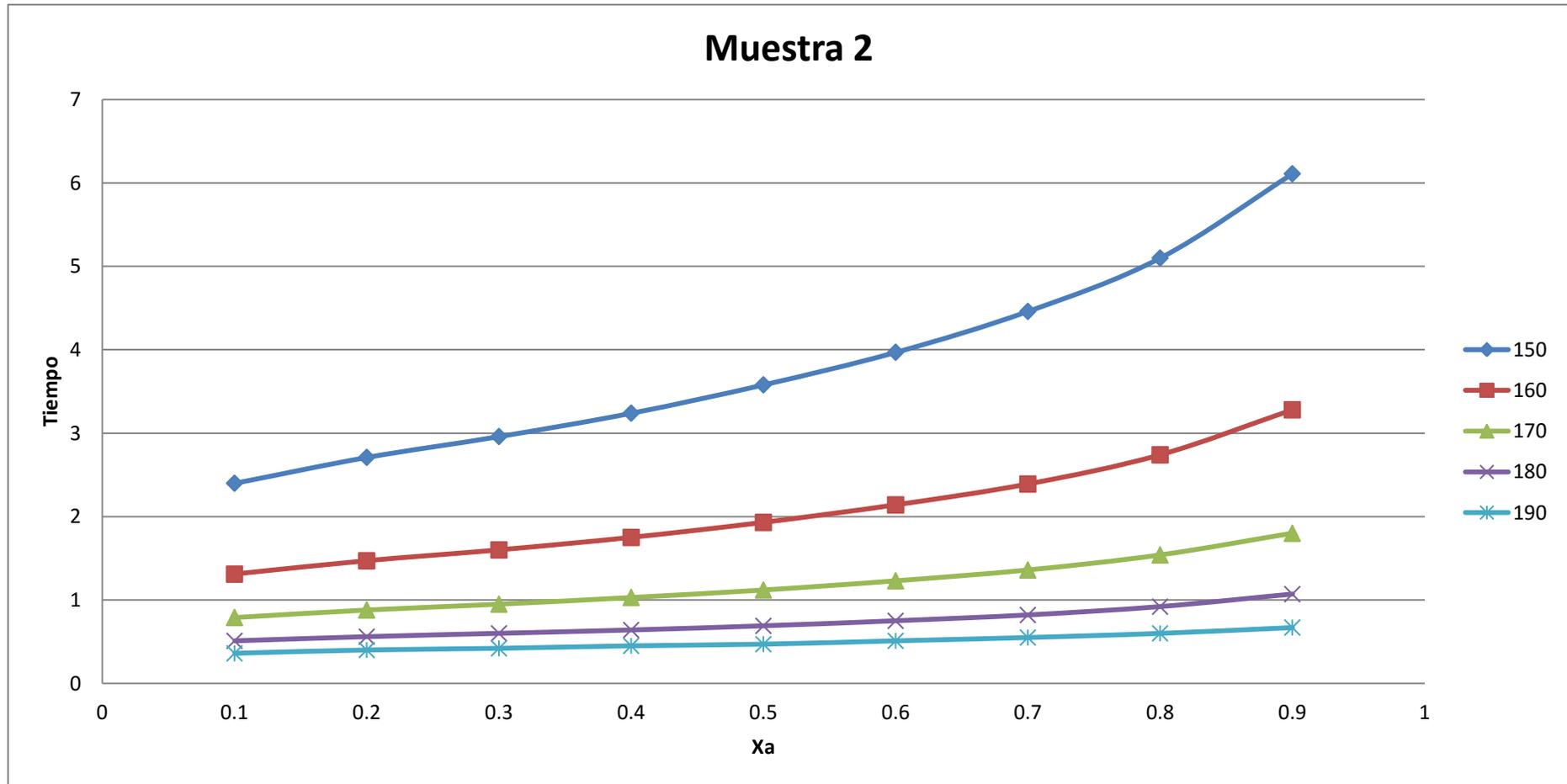
No Muestra	Temperatura °C	Tiempo (min)	Torque		XA										Tiempo quemado (min.)
			MH	ML	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	Ts <sub>2</sub>	
1	150	12	17.3	2.07	2.21	2.54	2.78	3.06	3.38	3.76	4.24	4.87	5.82	2.32	
	160	8	17.43	2.02	1.28	1.46	1.59	1.73	1.9	2.11	2.37	2.71	3.23	1.35	
	170	6	17.02	1.94	0.76	0.85	0.92	0.99	1.08	1.2	1.33	1.52	1.8	0.79	
	180	4	16.67	1.9	0.49	0.55	0.58	0.63	0.68	0.73	0.81	0.9	1.06	0.52	
	190	4	16.36	1.94	0.36	0.39	0.42	0.44	0.47	0.5	0.54	0.59	0.67	0.37	



Gráfica 3. Conversión vs. Tiempo a diferentes temperaturas en muestra 1

**Tabla 34.** Cinética de la muestra dos

No Muestra	Temperatura °C	Tiempo (min)	Torque		XA										Tiempo quemado (min.)
			MH	ML	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	T <sub>S2</sub>	
2	150	12	16.6	1.79	2.4	2.71	2.96	3.24	3.58	3.97	4.46	5.1	6.11	2.53	
	160	8	16.25	1.71	1.31	1.47	1.6	1.75	1.93	2.14	2.39	2.74	3.28	1.38	
	170	6	15.94	1.65	0.79	0.88	0.95	1.03	1.12	1.23	1.36	1.54	1.8	0.83	
	180	4	15.52	1.61	0.51	0.56	0.6	0.64	0.69	0.75	0.82	0.92	1.07	0.53	
	190	4	15.09	1.57	0.36	0.4	0.42	0.45	0.47	0.51	0.55	0.6	0.67	0.38	



**Gráfica 4** Conversión vs. Tiempo a diferentes temperaturas en muestra 2

---

## B. Glosario de términos

- Alabe** Paleta curva de una turbo máquina o máquina roto dinámica que
- Tangencial:** ocasiona cortes transversales a lo largo del material con el cual está en contacto.
- Banbury:** Máquina de mezclado interno de materiales elastoméricos que permite realizar mezclados uniformes de los componentes de una formulación de un compuesto elastomérico lo que permite la disminución las emisiones al medio ambiente. Está constituido por un pistón, dos rotores de alabes tangenciales y una cámara de mezclado a la que ingresa los materiales a mezclar por una puerta de carga y descargan en una puerta de descarga. Ingredientes muy importantes en la formulación de compuestos de hule que dependiendo de su tipo servirán para reforzar o
- Carga:** modificar las propiedades físicas, químicas o ambas; impartir ciertas propiedades de proceso o reducir los costos de formulación.
- C/R:** Con reacción química
- DDE:** Siglas para el sistema estadístico de optimización Desarrollo de experimentos DOE por sus siglas en ingles.
- Dispersión:** Distribución de cargas a lo largo del material elastomérico.
- Elastómero:** Material de alto peso molecular perteneciente a la familia de los polímeros plásticos los cuales pueden ser deformados a altas temperaturas pero cuyas propiedades elásticas son desarrolladas posteriormente por la adición de otros materiales de formulación que generan una reticulación
- Hule químicos:** Suma de productos químicos que componen la formulación de un máster constituidos normalmente por cargas, anti degradantes, retardadores de flama agentes homogenizantes, peptizantes y otros compuestos que le confieren propiedades específicas al compuesto final una vez que se adicionan los agentes acelerantes y la mezcla es vulcanizada

- 
- Lote:** Conjunto de mezclas de polímero producidas durante un periodo de tiempo dado
- Máster :** Materia prima de partida para la producción de un elastómero vulcanizado.
- MH:** Torque máximo
- ML:** Torque mínimo
- Mooney** Unidades de viscosidad usadas únicamente por la industria del hule definidas como un valor dado por la torsión aplicada a un elastómero en un rotor por determinado tiempo a una temperatura constante
- Negro de humo:** Carga reforzante en la formulación de hules también modifican las propiedades químicas y físicas del compuesto final
- Optimización:** Método para determinar los valores de las variables que intervienen en un proceso o sistema para que el resultado sea el mejor posible.
- RPM:** Revoluciones por minuto
- Tc<sub>10</sub> a Tc<sub>90</sub>:** Tiempo de vulcanización reométrico al 10 o 90 % también denominado tiempo de curado
- S/R:** Sin reacción química
- Tiempo de ciclo:** Periodo de tiempo correspondiente a la producción de un lote de producto de elastómero mezclado
- Torque:** Momento de fuerza o momento dinámico de rotación aplicado sobre un compuesto elastomérico
- TS<sub>2</sub>:** Tiempo para alcanzar dos unidades de torque por encima del torque mínimo reométrico, también es considerado como un tiempo de seguridad en un proceso de vulcanización.
- Viscosidad:** Oposición de un fluido a fluir propiedad que depende de la presión y temperatura.

## C. Normas ASTM

### **ASTM D-1646-03 "Método De Prueba Para La Viscosidad Del Hule, Mitigación De Esfuerzos, Y Características De La Pre Vulcanización (Viscosímetro Mooney)"**

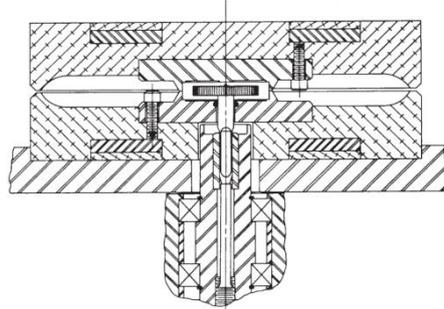
En estos métodos de ensayo se describen los procedimientos para medir una propiedad llamada viscosidad Mooney. La viscosidad Mooney se define como la rotación del par de corte de resistencia de un disco de metal cilíndrico (o rotor) donde es incrustado el hule dentro de una cavidad cilíndrica.

Las dimensiones del disco de corte del viscosímetro, las temperaturas de prueba, y los procedimientos para determinar la viscosidad Mooney se define en estos métodos de ensayo.

La viscosidad tal como se utiliza en estos métodos de ensayo no es una verdadera viscosidad y deben interpretarse en el sentido de la viscosidad Mooney, una medida de par de cizallamiento promedio durante un intervalo de velocidades de cizallamiento y relajación de la tensión. Es también una función de la configuración de prueba y para estos métodos de ensayo los resultados son únicos para el viscosímetro Mooney.

El viscosímetro Mooney es un instrumento que consiste en un disco giratorio accionado por un motor dentro de la cavidad de la matriz cilíndrica formada por dos troqueles mantenidos en condiciones específicas de la temperatura y la fuerza de cierre de la matriz. El viscosímetro Mooney mide el efecto de la temperatura y el tiempo de la viscosidad del hule. Si la prueba de relajación de la tensión se va a realizar, el instrumento debe ser capaz de detener rápidamente la rotación del disco y el control de la relajación de la tensión frente al tiempo.

La relación matriz-rotor de un diseño ejemplo se muestra en la Figura 67



**Figura 67.** Relación de las platinas, dado, y el rotor en un típico disco de cizallamiento del Viscosímetro

La preparación de la muestra obtenida va de acuerdo a la norma ASTM D 3896 cuando la habitación haya alcanzado una temperatura (23°C). La muestra puede ser probada como se recibió o bien tratado en molino para mejor reproducibilidad y repetitividad entre laboratorios.

La prueba constará de un par de muestras del material que tiene un volumen combinado de 25 6 3 cm<sup>3</sup>. Este volumen es aproximadamente 1.5 veces el volumen de la cavidad de ensayo (1.45 veces para el tamaño del rotor, 1.67 veces para el rotor grande) y con esto se asegurará que la cavidad está completamente llena. Por conveniencia, la masa de la muestra de ensayo del volumen correcto se puede calcular como sigue:

$$m = v * d = 25 \text{ cm}^3 * d$$

Dónde:

m = masa, en g,

v = volumen en cm<sup>3</sup>, cm<sup>3</sup> = 25 y,

d = densidad en mg / m<sup>3</sup> (g / cm<sup>3</sup>).

---

## **ASTM D 412 "Método De Prueba Para Evaluar La Tensión De Hules Vulcanizados Y Elastómeros Termoplásticos"**

Estos métodos de ensayo cubren los procedimientos utilizados para evaluar las propiedades de tracción (tensión) de hules termoestables vulcanizados y elastómeros termoplásticos. Estos métodos no son aplicables a, materiales de elongación bajo ebonita y similares. Los métodos aparecen como sigue:

Método de Ensayo A-probeta y muestras tramo recto.

Método de prueba B- Corte del anillo de la muestra.

La determinación de las propiedades de tensión comienza con las piezas de prueba tomadas del material de la muestra, e incluye la preparación de las muestras y el ensayo en los especímenes.

Las muestras pueden ser probetas, en forma de anillo o piezas rectas de área de sección transversal uniforme.

Las mediciones de resistencia a la tensión, también llamada la tensión de tracción a una determinada elongación, resistencia a la tracción, límite de elasticidad y alargamiento a la rotura se realizan en muestras que no han sido pretensadas.

Tensión de tracción, límite de elasticidad, y resistencia a la tracción se basan en el área original de la sección transversal uniforme de la muestra.

Todos los materiales y productos cubiertos por estos métodos de ensayo deben resistir fuerzas de tracción para un rendimiento adecuado en ciertas aplicaciones.

Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina motorizada equipada para producir una velocidad uniforme de separación de las mordazas de 500 a 650 mm / min (2.62 in./min) por una distancia de al menos 750 mm. La máquina de ensayo debe tener tanto un dinamómetro adecuado y un sistema de indicación o registro para medir la fuerza aplicada a menos de 62%.

Para la selección de la muestra se debe conocer la dirección de molinéo de la muestra para estar acorde con el sentido el flujo de la misma.

Los especímenes de elastómero, deben ser cortadas de placas moldeadas con un espesor de 3.0 a 6.3 mm a una temperatura promedio de 23°C.

Se debe preparar cinco muestras para la prueba, siempre que sea posible, las muestras de ensayo serán moldeadas y cortadas de una lámina plana no menos de 1.3 mm ni más de 3.3 mm de espesor y de un tamaño que permita el corte de una muestra por uno de los métodos estándar de la norma ASTM D 3182.

Es muy importante que para el caso de los elastómeros todas las pruebas deben ser realizadas en material vulcanizado a las condiciones indicadas para cada compuesto.

### **ASTM D 5289 "Método De Prueba Estándar Para Las Propiedades De Vulcanización Del Hule Con Reómetros De Discos Móviles".**

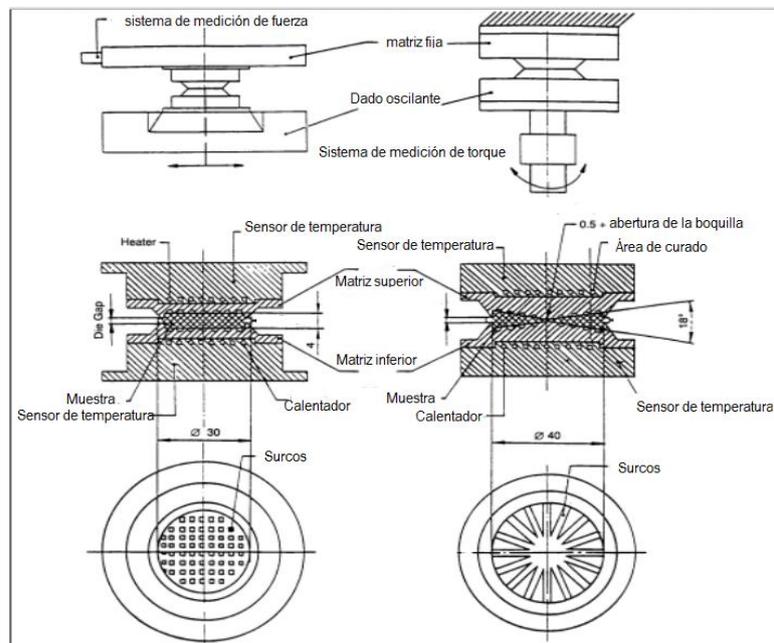
Este método de ensayo describe el método para la medición de las características de vulcanización seleccionadas de compuestos de hule utilizando el rotor de cizallamiento menos lineal.

Para realizar el ensayo es necesario una pieza de ensayo de caucho que estará contenida dentro de en una cavidad que puede estar cerrada o casi cerrada y se mantiene a una temperatura elevada. La cavidad está formada por dos matrices, una de ellas oscilando a través de una pequeña amplitud lineal o rotatoria. Esta acción produce una línea alterna sinusoidal o torsional produciendo una tensión en la pieza de ensayo y una fuerza de cizallamiento sinusoidal que depende de la rigidez (módulo de cizallamiento) del compuesto de hule.

La curva envolvente, resultante se define como la amplitud de la fuerza de oscilación o el par, es continuamente registrado como una función del tiempo (Figura 24) .

La rigidez de la probeta de caucho aumenta producto de la vulcanización. La prueba se completa cuando el grabado fuerza o par se eleva ya sea a un equilibrio o valor máximo, o cuando ha transcurrido un tiempo predeterminado. El tiempo necesario para obtener una curva de vulcanización es una función de la temperatura de ensayo y las características del compuesto de caucho.

El equipo o dado donde se realiza la prueba se describe mediante la Figura 68.



**Figura 68.** Descripción del dado de curado

El muestreo se tomará a partir de un compuesto de caucho vulcanizable de 3 a 5 cm<sup>3</sup> con un peso de muestra controlado dentro de 60.5 g según lo requiera el método de mezcla u otras instrucciones de muestreo.

La muestra deberá ser homogénea, a temperatura ambiente, y tan libre de aire atrapado como sea posible.

Las muestras de ensayo tomadas de la muestra deben estar circulares, con un diámetro menor que la cámara de prueba del instrumento para ser utilizado.

## ASTM D-2240 " Método Estándar De Prueba Para Las Propiedades Del Hule-Durómetro, Dureza"

Este método de ensayo cubre doce tipos de dureza del caucho dispositivos de medición conocidos como durómetros: Tipos A, B, C, D, DO, E, H, O, OO, OOO, OOO-S y R. El procedimiento para la determinación de dureza a la penetración de sustancias clasificadas como elastómeros vulcanizados (termoestable) de caucho, materiales elastoméricos, materiales celulares, materiales de tipo gel, y también se describen algunos plásticos.

El inventor del durómetro para el tipo de dureza "A" en la muestra evaluada de caucho debe introducirse en material vulcanizado y tiene las siguientes especificaciones para que la prueba sea válida. (Figura 69)

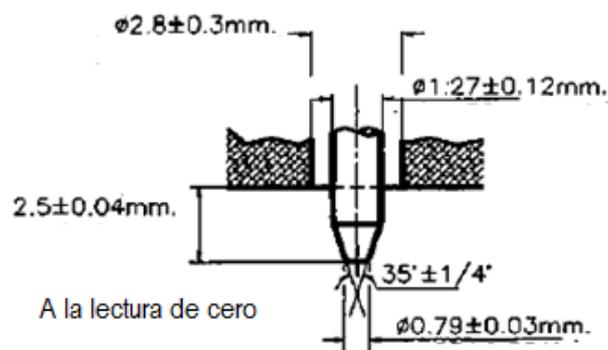


Figura 69. Indentor para dureza Shore tipo A

### D. Procedimientos de cálculo

**Calculo de la cinética de reacción para el producto con base elastomérica poliisopreno**

- ❖ Calculo de k considerando orden n=1 [24]

$$k = \frac{1}{423.15} * \ln\left(\frac{1}{1 - 0.1}\right) = 2.489 * 10^{-4}$$

- ❖ Una vez obtenida  $k$  se determina el logaritmo natural y la inversa de la temperatura para cada prueba hecha a las diferentes concentraciones y temperaturas

$\ln(k)$

$$\ln(2.489 * 10^{-4}) = -8.298$$

$$\frac{1}{423.15 k} = 0.00236$$

- ❖ Tabla de resultados

Muestra	T (°K)	Xa	K	ln k	1/T
1	423.15	0.10	2.49E-04	-8.30	2.36E-03
	423.15	0.20	5.27E-04	-7.55	2.36E-03
	423.15	0.30	8.43E-04	-7.08	2.36E-03
	423.15	0.40	1.21E-03	-6.72	2.36E-03
	423.15	0.50	1.64E-03	-6.41	2.36E-03
	423.15	0.60	2.17E-03	-6.14	2.36E-03
	423.15	0.70	2.85E-03	-5.86	2.36E-03
	423.15	0.80	3.80E-03	-5.57	2.36E-03
	423.15	0.90	5.44E-03	-5.21	2.36E-03
2	433.15	0.10	2.43E-04	-8.32	2.31E-03
	433.15	0.20	5.15E-04	-7.57	2.31E-03
	433.15	0.30	8.23E-04	-7.10	2.31E-03
	433.15	0.40	1.18E-03	-6.74	2.31E-03
	433.15	0.50	1.60E-03	-6.44	2.31E-03
	433.15	0.60	2.12E-03	-6.16	2.31E-03
	433.15	0.70	2.78E-03	-5.89	2.31E-03
	433.15	0.80	3.72E-03	-5.60	2.31E-03
	433.15	0.90	5.32E-03	-5.24	2.31E-03
3	443.15	0.10	2.38E-04	-8.34	2.26E-03
	443.15	0.20	5.04E-04	-7.59	2.26E-03
	443.15	0.30	8.05E-04	-7.12	2.26E-03
	443.15	0.40	1.15E-03	-6.77	2.26E-03
	443.15	0.50	1.56E-03	-6.46	2.26E-03
	443.15	0.60	2.07E-03	-6.18	2.26E-03
	443.15	0.70	2.72E-03	-5.91	2.26E-03
	443.15	0.80	3.63E-03	-5.62	2.26E-03
	443.15	0.90	5.20E-03	-5.26	2.26E-03

Muestra	T (°K)	Xa	K	ln k	1/T
4	453.15	0.10	2.33E-04	-8.37	2.21E-03
	453.15	0.20	4.92E-04	-7.62	2.21E-03
	453.15	0.30	7.87E-04	-7.15	2.21E-03
	453.15	0.40	1.13E-03	-6.79	2.21E-03
	453.15	0.50	1.53E-03	-6.48	2.21E-03
	453.15	0.60	2.02E-03	-6.20	2.21E-03
	453.15	0.70	2.66E-03	-5.93	2.21E-03
	453.15	0.80	3.55E-03	-5.64	2.21E-03
	453.15	0.90	5.08E-03	-5.28	2.21E-03
5	463.15	0.10	2.27E-04	-8.39	2.16E-03
	463.15	0.20	4.82E-04	-7.64	2.16E-03
	463.15	0.30	7.70E-04	-7.17	2.16E-03
	463.15	0.40	1.10E-03	-6.81	2.16E-03
	463.15	0.50	1.50E-03	-6.50	2.16E-03
	463.15	0.60	1.98E-03	-6.23	2.16E-03
	463.15	0.70	2.60E-03	-5.95	2.16E-03
	463.15	0.80	3.47E-03	-5.66	2.16E-03
463.15	0.90	4.97E-03	-5.30	2.16E-03	

❖ De la regresión lineal

$$y=mx+b$$

$$y= 448.48 x-7.583$$

## 2. Cálculo de consumo de energía

Para realizar el cálculo del consumo de energía en el proceso de mezclado se sigue el siguiente procedimiento

Para el cálculo de los Kw consumidos

$$Kw = I * V$$

$$Kw = \frac{203 A * 220v}{1000} 44.66 Kwh$$

Cálculo de los KWH

$$KWH = KW(Tiempo de trabajo hrs.)(No. de ciclos/hora)$$

$$KWH = 44.66 KW(0.075 hrs.)(4) = 36.84. KWH$$

Para calcular el precio por KWH se tomó un promedio del precio en los tres meses por estudio de marzo a mayo para el proceso sin reacción química y de agosto a octubre para el proceso con reacción química.

Finalmente para el cálculo de los pesos por semana mes y año se sigue el siguiente procedimiento:

$$\frac{\$}{\text{semana}} = (\text{KWH}) \left( \frac{\$}{\text{KWH}} \right) (\text{Horas trabajadas por semana})$$

$$\frac{\$}{\text{mes}} = \left( \frac{\$}{\text{semana}} \right) \left( \frac{\text{semanas}}{\text{mes}} \right)$$

$$\frac{\$}{\text{año}} = \left( \frac{\$}{\text{mes}} \right) \left( \frac{\text{meses}}{\text{año}} \right)$$

Sustituyendo tenemos que:

$$\frac{\$}{\text{semana}} = (36.84 \text{KWH}) \left( 0.896 \frac{\$}{\text{KWH}} \right) (45 \text{ hrs.}) = 1485.38 \$/\text{semana}$$

$$\frac{\$}{\text{mes}} = \left( 1737.99 \frac{\$}{\text{semana}} \right) \left( 4 \frac{\text{semanas}}{\text{mes}} \right) = 5942 \$/\text{mes}$$

$$\frac{\$}{\text{año}} = \left( 5942 \frac{\$}{\text{mes}} \right) \left( 12 \frac{\text{meses}}{\text{año}} \right) = 71304 \$/\text{año}$$