

DISEÑO DE UN PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE CAUCHO SECO MEDIANTE LA VISCOSIDAD.

Restrepo Arismendi Nicolás^a , Herrera Palacio Maria Camila^b

^a Estudiante de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín Colombia

^b Profesor, Asesor del Proyecto de Grado, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia

Resumen

El DRC es un parámetro importante para determinar la calidad del caucho, y actualmente se mide usando la técnica de la norma ASTM D1076. Pero este método resulta en una baja productividad de caucho en Colombia, lo que afecta la competitividad. Entonces surge la investigar la relación entre viscosidad y DRC para elaborar un método más rápido y confiable.

Se planteó un método estandarizado para hallar el contenido de caucho seco usando un viscosímetro Stony Brook tipo Hoppler y un analizador digital de DRC. Se determinó la relación entre viscosidad y DRC y se elaboró un procedimiento para determinar DRC mediante la viscosidad y para manejar los dos equipos mencionados. Se prepararon distintas diluciones de muestras de látex natural y concentrado y se les midió viscosidad y el DRC usando la técnica de la norma para hallar luego la ecuación que permite obtener el DRC a partir de la viscosidad. Se midió la viscosidad para muestras sin dilución definida y DRC desconocido para comparar el DRC obtenido usando la relación con el obtenido usando la norma ASTM.

Se encontraron 3 ecuaciones de correlación posibles: una potencial, otra lineal y otra logarítmica. Las tres tenían un $R^2 > 0.95$ y excepto por la logarítmica, los errores no superaban el 10%. La logarítmica tuvo un error de 24% para una muestra, pero destacó porque las otras mostraron los errores más bajos y tiene respaldo teórico. Las correlaciones para látex natural mezcladas con las del concentrado tuvieron un bajo ajuste, y por eso se descartaron. Se eligió la correlación lineal para calcular el DRC. Se midió el DRC usando un analizador digital para distintas diluciones y se comparó con el obtenido por la norma. Se encontraron diferencias que llegan al 3.04% que indican que el origen de la muestra influye en la lectura.

1. Introducción

El caucho natural es un elastómero importante por sus diversas aplicaciones [1] y se incluye entre los productos que ofrece Colombia. Sin embargo, la producción no alcanza para cubrir la demanda nacional ni para competir contra los mayores productores. Uno de los factores del déficit es la baja productividad del caucho [2].

Para ser competitivos en la producción del caucho, es necesario conocer los requerimientos nacionales e internacionales, bajo que normas se miden y que valores deben cumplir [3]. Uno de los requerimientos es el contenido de caucho seco o DRC (Dry Rubber Content) por sus siglas en inglés. El contenido de caucho seco determina varias variables en el procesamiento y venta del caucho:

- El precio del caucho
- La incorporación de dosis correctas de químicos al látex
- La dilución del látex hasta obtener el contenido estandarizado de caucho para la fabricación de formas secas
- La adición de la correcta cantidad de ácido al látex para la apropiada coagulación
- Mantener la contabilidad de caucho que viene a la fabricación [4]

El DRC es una concentración peso/peso, más específicamente, el cociente entre el peso de un coágulo de caucho recién secado y el peso del látex del cual se extrajo el coágulo. Actualmente se mide mediante la norma ASTM D-1076 [5]. No obstante, la metodología descrita en esta norma requiere de mucho tiempo porque requiere calcular el contenido de sólidos totales, junto con la posterior etapa que consiste en la preparación y secado del coágulo, implica una demora en el proceso de 3 días [6] o probablemente más. Esta demora resulta bastante inconveniente y por eso resulta necesario buscar otros métodos para calcular el DRC.

En la literatura se reportan métodos como el metrolac y otros métodos parecidos al de la norma. El primero se basa en el hecho de que el contenido de caucho seco influye en la densidad del látex. Se usa un instrumento similar al hidrómetro puesto que la única diferencia es que no mide la densidad sino el contenido de caucho seco. Requiere de la dilución del látex en 2 volúmenes de agua. Uno de los métodos que se derivan de la norma es el reemplazo de ácido acético por ácido fórmico para inducir la coagulación [7].

Resulta más necesario un método que requiera menos uso del látex y prescindir del uso de sustancias químicas. Surge entonces otra alternativa sugerida por Danwanichakul [11] que consistió en relacionar la viscosidad con el DRC. Para determinar la viscosidad utilizó un medidor en L. La viscosidad se medía a partir del tiempo de caída del látex a través de un tubo en forma de L. Encontró que existe una relación entre viscosidad y DRC que incluso mostró ser lineal si el DRC estaba debajo de 0.9%. Sánchez realizó un estudio similar y aunque sus resultados no resultaron satisfactorios, sirven de retroalimentación. Entonces se plantea mejorar el procedimiento explorando otras opciones para una mejor medición de la viscosidad y así obtener valores de DRC que validen el procedimiento [7].

Para medir la viscosidad se propone usar un viscosímetro similar al de caída de bola de Hoppler, el cual es adecuado para viscosidades menores a 200 centipoises. Es adecuado para fluidos no newtonianos como el látex porque está diseñado para mantener la rata de cizalladura constante y por lo tanto se obtuvo un único valor de viscosidad [8].

Es entonces el objetivo principal de este trabajo elaborar un procedimiento estándar para medir el contenido de caucho seco mediante su relación con la viscosidad. Ya se hizo un procedimiento estandarizado para disminuir la variabilidad en las especificaciones [3] y así tener resultados confiables. Por esta razón es necesario comparar la medición de DRC con el medido por la técnica de la norma ASTM D 1076 para comprobar el DRC. Este procedimiento consistió en cuatro fases: medición de la viscosidad, medición del DRC, la obtención de la relación entre ambos y finalmente las pruebas de validación. La relación entre viscosidad y DRC fue sujeta a pruebas y replanteamiento hasta obtener resultados confiables.

La viscosidad se midió utilizando un viscosímetro y el DRC mediante la técnica de la norma y el uso de un analizador digital de DRC. La estandarización del uso del viscosímetro y del analizador es importante para la estandarización del procedimiento en general. Esta estandarización se manifiesta en la elaboración de los manuales de operación del viscosímetro y del analizador digital. Por último, se anexa el procedimiento para hallar DRC con la viscosidad hallada.

Se espera que el manual del viscosímetro, junto con la retroalimentación de los resultados del trabajo experimental, permita un adecuado uso del equipo por parte de los involucrados en la etapa de aseguramiento de la calidad del caucho. Así entonces se obtendrán valores confiables del DRC que impliquen una mejora tecnológica y una ventaja económica que llevarán a una mejor productividad. Mientras que el manual del analizador digital servirá a los futuros investigadores y estudiantes de la Universidad Eafit para cuando realicen trabajos que sirvan a los proyectos del componente de estandarización del programa de mejoramiento de la competitividad en la cadena del caucho natural.

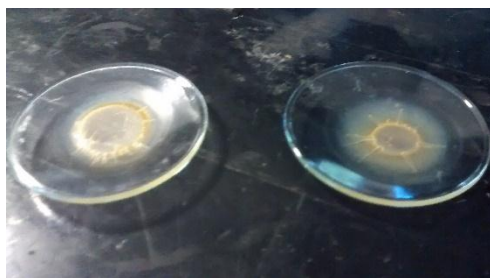
2. Materiales y métodos

2.1. Determinar la relación entre DRC y viscosidad

2.1.1. Ensayos preliminares

Fueron necesarios ensayos iniciales para caracterizar el látex suministrado, capacitación en la norma ASTM D-1076 y determinar el DRC promedio. Se trabajó con látex suministrado por la Asociación de cultivadores de caucho de Tarazá, Antioquia, ASCULTICAUCHO, estas muestras fueron enviadas bajo condiciones de temperatura que permitieran la conservación de las mismas, es decir, dentro de una nevera con hielo, y la muestra se tomó aleatoriamente de uno de los lotes que tenía una mezcla de varios cultivos. Se realizaron mediciones de DRC usando la técnica de la norma ASTM D1076 [6], cada una por duplicado. Se empezó con la obtención de sólidos totales. Se pesaron aproximadamente 2.5 ± 0.5 g de látex en un vidrio reloj, luego se distribuyó por todo el recipiente y se dejó secando en un horno por 16 horas. Luego de dejar enfriar la muestra, como se ve en la figura 1, se midió el peso. Se calculó el contenido de sólidos totales con la ecuación 1.

Figura 1. Recipientes con látex seco destinado a pesado para sólidos totales



Ecuación 1. Fórmula para calcular sólidos totales

$$\% \text{ Sólidos totales} = \frac{m_{\text{lpos}} - m_{\text{vidrio reloj}}}{m_{\text{lpre}} - m_{\text{vidrio reloj}}} * 100\%$$

Donde m_{lpos} es el peso del látex después del secado y m_{lpre} es el peso del látex antes del secado. Se continuó con la etapa de medición del DRC. Se pesaron 10 ± 1 gramos de látex con una probeta de 50 ml y se midió el volumen. Se debió bajar el contenido de sólidos totales agregando agua destilada. El volumen de agua destilada que debe agregarse se calcula con la ecuación 2

Ecuación 2. Fórmula para el volumen de agua necesario para llevar el contenido de sólidos totales a 25%

$$V_2 = \frac{\% \text{ Sólidos totales} * V_1}{0.25} - V_1$$

Donde V_1 es el volumen de los 10 g y V_2 es el volumen de agua destilada que se vertió usando una probeta de 25 ml. Después se agregaron 55 ml de ácido acético al 2% (v/v) con una probeta de 50 ml y se agitaron en un beaker de 50 ml y con una vara de vidrio por 5 minutos, como se puede ver en la figura 2.

Figura 2. Preparación del coágulo



Se continuó cada mezclada en un baño de agua con un equipo WNB 10 (Mettler) a 70°C durante 20 minutos mientras se acumulaba el coágulo y asegurando que el suero quede claro. Se lavó la muestra y se laminó con un molino de rodillo L-57 (Bolling) hasta tener un espesor no mayor a 2 mm. Se dejó la muestra en un vidrio reloj y secando en el horno a 70°C por 16 horas o más, hasta quedar como se ve en la figura 3. Una vez secos, se dejaron enfriando en un desecador por 2 horas. Se pesaron los coágulos y se calculó el DRC con la ecuación 3.

Figura 3. Coágulo de látex secado



Ecuación 3. Fórmula para calcular el DRC

$$DRC = \frac{m_{coagulo}}{m_{látex\ presecado}} * 100\%$$

Para los procedimientos de pesado se usó una balanza analítica TX 323 L (Shimadzu Corporation) y para el secado un horno de tiro forzado 64 L UT6 (Heraceus Instruments)

Para conocer las características del látex con el que se estaba trabajando, se realizaron mediciones de pH con pH metro (PCE instruments) y de densidad con un picnómetro de 9.978 ml. Se realizaron mediciones de viscosidad usando el kit de viscosímetro portátil modelo PDVdi-120 (Stony Brook LTD) con el fin de caracterizar la muestra y a modo de capacitación en el manejo del equipo. Se dejó la muestra por 2 horas en baño de agua para mantener una temperatura de 25±2°C antes de medir la viscosidad.

2.1.2 Preparación de diluciones

Para determinar la relación del DRC y la viscosidad se realizaron una serie de diluciones, disminuyendo el contenido de caucho seco y midiéndole a cada uno de estos la viscosidad. De esta manera se realizaron dos grupos de diluciones, el primero para muestras de látex de campo y el segundo para látex concentrado.

2.1.2.1 Diluciones de látex natural

Estas diluciones se realizaron a partir de una mezcla de látex natural de Asculticaucho y cuyo DRC no supera el 30%. Se prepararon diluciones con proporciones de látex/agua mostradas en la tabla 1. Se guardaron en botellas de plástico ámbar en frío.

Tabla 1. Diluciones látex/agua para látex natural

Dilución látex/agua (ml/ml)
60/0 (látex natural sin diluir)
60/6
60/12
60/18
60/24
60/30
60/36
60/42
60/48
60/54
60/60

2.1.2.1 Diluciones de látex concentrado

Se prepararon otras diluciones de látex concentrado con DRC mayor a 30% con proporciones que se muestran en la tabla 2. Se almacenaron en tubos de ensayo de 50 ml y en frío.

Tabla 2. Diluciones látex/agua para látex concentrado

Dilución látex/agua (ml/ml)
25/25
25/23
25/20
25/18
25/16
25/12
25/0 (látex concentrado sin diluir)

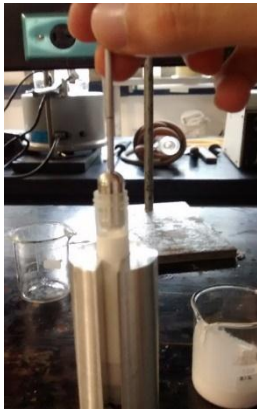
2.1.1 Medición DRC con la técnica de la norma

Se midió el DRC para cada dilución con la técnica de la norma ASTM D1076 y por triplicado. El procedimiento y los equipos utilizados se describieron en los ensayos preliminares.

2.1.2 Medición viscosidad

La medición de viscosidad requirió de un previo baño de agua a 25 ± 2 °C por 2 horas para eliminar burbujas luego se dejó enfriar hasta 23°C para medir la viscosidad. La medición consistió en tomar tiempos de caída de un cilindro de aluminio en un recipiente de plástico tipo jeringa lleno con látex con el método descrito en el anexo 2 y como se muestra en la figura 4. Se tomaron varios tiempos para cada dilución y para varios volúmenes.

Figura 4. Medición con el viscosímetro



También fue necesario medir la densidad y para esto se empleó un picnómetro de 9.978 ml. Con el tiempo de caída y la densidad, se calcula la viscosidad con la ecuación 4 la cual ofrece el proveedor del viscosímetro [9].

Ecuación 4. Ecuación para calcular la viscosidad con los datos del viscosímetro, según el manual del mismo.

$$\mu = 0.7638 * t * (\rho_o - \rho_l)$$

Donde μ es la viscosidad en cent poises, t el tiempo de caída de la aguja en segundos, ρ_o es la densidad del cilindro que en este caso es igual a 3.7501 g/cm^3 , y ρ_l es la densidad del líquido cuya viscosidad se va a medir en g/cm^3 .

2.1.3 Relación viscosidad vs DRC

Se tabularon los datos de viscosidad y DRC en EXCEL 2013 y se obtuvieron 3 grupos de gráficas con sus respectivas funciones: para las diluciones del látex natural, las diluciones de látex concentrado y el tercer grupo para incluir los datos de las dos anteriores. Para cada grupo se obtuvieron gráficas de distintas correlaciones, las correlaciones para probar fueron: lineal, polinómica, potencial, logarítmica y exponencial, se seleccionaron estas porque algunas como la lineal y la logarítmica son tomadas en la teoría para describir el comportamiento de la viscosidad, las demás se evaluaron para tener un campo más amplio de comparación. Luego se eligieron los candidatos que tuvieran mayor R^2 y una desviación de menos de 1.5 inicialmente. Después de observar los resultados, se seleccionó la ecuación más importante entre los candidatos.

2.2 Elaboración del procedimiento para determinar DRC a partir de su relación con la viscosidad

2.2.1 Muestras secretas

Se prepararon 6 muestras del látex concentrado y 5 muestras del látex natural de DRC desconocido a las que se les llamó muestras secretas. Se sometieron a medición de viscosidad y de DRC con la técnica de la norma ASTM.

2.2.2 Ajuste a las gráficas

Se tabularon los resultados de la viscosidad y ASTM. Luego se tabularon valores del DRC obtenidos al usar las funciones de correlación tomando como variable independiente la viscosidad. Se calculó el error como la diferencia entre el DRC de la técnica de la norma y el calculado por la ecuación, siendo el error entonces una desviación entre estos dos valores. Se observó con cual función se obtuvieron los menores errores para elegir cual es la más indicada para determinar el DRC.

2.2.3 Elaboración de un procedimiento para determinar el DRC usando la viscosidad

Se planteó un manual con recomendaciones para obtener el DRC usando la función adecuada que relaciona el DRC con la viscosidad.

2.3 Estandarización de medición del DRC y viscosidad del látex natural con los equipos de la Universidad Eafit

2.3.1 Estandarización del viscosímetro

Se planteó un manual para realizar mediciones confiables de viscosidad usando el kit de viscosímetro portátil Stony Brook, para el látex natural usando las observaciones de los resultados obtenidos. Previamente a esto se realizaron experimentos de viscosidad en la fase de ensayos preliminares, para las diluciones de las tablas 1 y 2 y las muestras secretas.

2.3.2 Estandarización del analizador digital de DRC

2.3.2.1 Calibración y Medición con el analizador digital DRC

Se realizaron mediciones con el equipo DRC digital analyzer 12-T/12-T-F (Nanonex Technology) para 10 de las 11 mismas diluciones de látex natural planteadas en la tabla 1. Se midió el DRC por triplicado y se midió la temperatura. Se tabularon valores de DRC, la temperatura, la proporción látex/agua, los resultados del DRC obtenidos por la técnica de la norma ASTM y la medida del error. Estos datos se enviaron al proveedor del equipo para actualizar el software del equipo y así llevar a cabo la calibración. El equipo se muestra en la figura 5.

Figura 5. Equipo analizador digital DRC



2.3.2.2 Estandarización del analizador digital de DRC

Usando como complemento el manual del proveedor y a la observación obtenida, se planteó un manual para la operación del DRC digital analyzer 12-T/12-T-F.

3. Resultados y análisis

3.1 Ensayos preliminares

La caracterización del látex de campo inicial arrojó un DRC promedio de 30.29%, el cuál cumplía con el valor requerido por la norma que es mínimo 30%. Se obtuvo una viscosidad de 6.48 cP usando una densidad de 0.979 gr/cm³ y la ecuación 4. La viscosidad hallada es diferente a los 32 cP que indica la norma pero la viscosidad resulta diferente en función al instrumento que se usa [8].

3.2 Relación viscosidad vs DRC

Se presentan las tablas de viscosidad y DRC para látex natural y concentrado. También se presenta una tabla de las correlaciones obtenidas.

Tabla 3. Viscosidad vs DRC para caucho natural

Diluciones	Viscosidad (cP)	DRC
Látex 11 (60 L/60 A)	2.057716134	17.3%
Látex 10 (60 L/54 A)	2.177481166	18.5%
Látex 9 (60 L/48 A)	2.303792091	18.0%
Látex 8 (60 L/42 A)	2.508264827	18.8%
Látex 7 (60 L/36 A)	2.683504437	19.1%
Látex 6 (60 L/30 A)	2.860729763	19.9%
Látex 5 (60 L/24 A)	3.077996196	20.9%
Látex 4 (60 L/18 A)	3.318759483	23.0%
Látex 3 (60 L/12 A)	3.900438687	26.5%
Látex 2 (60 L/6 A)	4.951564767	28.2%
Látex 1 (60L)	5.498545447	30.6%

Tabla 4. viscosidad vs DRC para látex concentrado

Diluciones	Viscosidad (cP)	DRC ASTM
Látex 7 (25 L/25 A)	1.50331439	14.28%
Látex 6 (25 L/23 A)	2.72017670	26.49%
Látex 5 (25 L/20 A)	3.42899969	33.47%
Látex 4 (25 L/18 A)	3.75875021	34.22%
Látex 3 (25 L/16 A)	4.55982691	39.94%
Látex 2 (25 L/12 A)	5.27002998	39.26%
Látex 1 (25 L)	5.84126773	41.08%

Tabla 5. Resumen de correlaciones obtenidas DRC en función de viscosidad

Tipo Correlación	Látex	Ecuación	R ²
Lineal	Natural	$DRC = 0.0397 \mu + 0.0913$	0.96997
Polinómica	Natural	$DRC = -0.0024 \mu^2 + 0.0574x + 0.0617$	0.97296
Potencial	Natural	$DRC = 0.1103 \mu^{0.5975}$	0.96855
Logarítmica	Natural	$DRC = 0.1382 \ln(\mu) + 0.0647$	0.96219
Exponencial	Natural	$DRC = 0.1244e^{0.1702 \mu}$	0.95884
Lineal	Concentrado	$DRC = 0.0602 \mu + 0.094$	0.89093
Polinómica	Concentrado	$DRC = -0.0148 \mu^2 + 0.17x - 0.0814$	0.99176
Potencial	Concentrado	$DRC = 0.1141 \mu^{0.7871}$	0.94395
Logarítmica	Concentrado	$DRC = 0.204 \ln(\mu) + 0.0671$	0.97525
Exponencial	Concentrado	$DRC = 0.1299e^{0.2253 \mu}$	0.81264
Potencial	Concentrado+natural	$DRC = 0.0999 \mu^{0.7723}$	0.80423

Observando las correlaciones presentes en las tablas 3 y 4, es notable que hay una correlación entre viscosidad y DRC y ciertamente proporcionales. Ahora, es necesario plantear una adecuada selección.

3.3 Pruebas de validación de relación viscosidad vs DRC

Se realizaron pruebas de DRC y viscosidad para muestras; unas de látex natural y otras de látex concentrado de DRC desconocido. Comenzando por el látex natural, La tabla 5 compara los resultados de DRC obtenidos por la norma ASTM y aquellos obtenidos por las ecuaciones 5, 6, y 7.

Ecuación 5. Ecuación lineal para calcular el DRC con la viscosidad para látex natural

$$DRC(\%) = 0.0397\mu + 0.0913$$

Ecuación 6. Ecuación polinómica para calcular el DRC con la viscosidad para látex natural

$$DRC(\%) = -0.0024 * \mu^2 + 0.0574 * \mu + 0.0617$$

Ecuación 7. Ecuación potencial para calcular el DRC con la viscosidad para látex natural

$$DRC(\%) = 0.1103 * \mu^{0.5975}$$

Ecuación 8. Correlación logarítmica viscosidad vs DRC para látex natural

$$DRC(\%) = 0.1382 * \ln \mu + 0.0647$$

Ecuación 9. Correlación exponencial viscosidad vs DRC para látex natural

$$DRC(\%) = 0.1244 * e^{0.1702\mu}$$

Tabla 4. Diferencias entre el DRC obtenido por la norma ASTM y el obtenido por las ecuaciones 5,6 y 7.

Muestra secreta	DRC ASTM	Viscosidad	DRC pol	Error	DRC lineal	Error	DRC potencial	Error
1	22.92%	3.1424	21.84%	1.08%	21.61%	1.31%	21.86%	1.06%
2	23.26%	3.1371	21.82%	1.45%	21.58%	1.68%	21.84%	1.42%
3	20.75%	2.4920	18.98%	1.76%	19.02%	1.72%	19.03%	1.71%
4	13.92%	1.3428	13.44%	0.48%	14.46%	0.54%	13.15%	0.77%

Tabla 7. Diferencias entre el DRC obtenido por la norma ASTM y el obtenido por las ecuaciones 8 y 9

Muestra secreta	DRC exp	Error	DRC log	Error
1	21.24%	1.68%	22.29%	0.624%
2	21.22%	2.05%	22.27%	0.994%
3	19.01%	1.74%	19.09%	1.659%
4	15.63%	1.71%	10.54%	3.377%

La tabla 8 compara los datos para látex concentrado de viscosidad obtenidos por la norma ASTM y los obtenidos por las ecuaciones 10, 11 y 12

Ecuación 10. Ecuación polinómica para calcular DRC con viscosidad para látex concentrado

$$DRC(\%) = -0.0148 * \mu^2 + 0.17 * \mu - 0.0814$$

Ecuación 11. Ecuación logarítmica para calcular DRC con viscosidad para látex concentrado

$$DRC(\%) = 0.204 \ln \mu + 0.0671$$

Ecuación 12. Ecuación potencial para calcular DRC con viscosidad para látex concentrado

$$DRC(\%) = 0.1141 * \mu^{0.7871}$$

Tabla 8. Diferencia entre el DRC obtenido por la norma ASTM y el obtenido por las ecuaciones 9 y 10

Muestra secreta	DRC ASTM	Viscosidad (cP)	DRC pol	Error	DRC log	Error	DRC potencial	Error
1	18.73%	1.88152	18.61%	0.12%	19.60%	0.88%	18.77%	0.04%
2	23.15%	2.27855	22.91%	0.24%	23.51%	0.36%	21.82%	1.33%
3	26.90%	2.56591	25.74%	1.16%	25.93%	0.97%	23.96%	2.95%
4	30.82%	3.19585	31.07%	0.25%	30.41%	0.41%	28.47%	2.35%
5	36.02%	4.35638	37.83%	1.81%	36.73%	0.71%	36.34%	0.31%
6	39.65%	5.51870	40.60%	0.96%	41.56%	1.91%	43.77%	4.12%

3.3.1 Aspectos de evaluación de las correlaciones

Se ensayaron correlaciones para látex natural, látex concentrado y una correlación que reuniera los valores de la tabla 3 y la 4. Se observó el R^2 de correlaciones lineal, polinómica, potencial, exponencial y logarítmica. Observando la tabla 3, es importante dejar claro que, las ecuaciones de látex natural son válidas para viscosidades de entre 2.05 y 5.49 centipoises. Para el látex concentrado, el rango estaría entre 1.5 y 5.8 centipoises.

Ecuación 13. Correlación potencial para látex natural y concentrado

$$\%DRC = 0.0999 * \mu^{0.7729}$$

Tabla 9. Diferencia entre el DRC obtenido por la norma ASTM y el obtenido por la ecuación 13.

Muestra secreta latex natural	DRC ASTM	Viscosidad	DRC potencial	Error
1	22,92%	3,142350108	24,19%	1,27%
2	23,26%	3,137125679	24,16%	0,89%
3	20,75%	2,491965328	20,22%	0,53%
4	13,92%	1,34278983	12,54%	1,38%
Muestra secreta látex concentrado	DRC ASTM	Viscosidad (cP)	DRC potencial	Error
1	18,73%	1,881524496	16,28%	2,45%
2	23,15%	2,278545179	18,87%	4,28%
3	26,90%	2,565907794	20,68%	6,22%
4	30,82%	3,195852386	24,51%	6,32%
5	36,02%	4,356383404	31,13%	4,89%
6	39,65%	5,51870496	37,37%	2,28%

La correlación potencial que reúne los valores de látex concentrado y látex de campo fue la que mostró la mayor correlación de su grupo. Sin embargo, al someter la ecuación 13 a prueba con las muestras secretas, se obtuvieron errores bajos con las muestras secretas de látex natural, pero de entre 2 y 6.32% para muestras secretas de látex concentrado. Entonces se ajusta más a las muestras de látex natural que a las de látex concentrado. Otras ecuaciones de las demás correlaciones para este grupo tienen un R^2 más bajo que 0.80.

Adicionalmente, aunque las ecuaciones pueden resultar en errores bajos para algunas muestras, resultan altos para otras. Es entonces más indicado que ninguna de las correlaciones que reúne los datos de las tablas 3 y 4, aprueba la validación, y es necesario entonces no mezclar las ecuaciones de viscosidad vs DRC para el látex de campo con los del látex concentrado. Los datos de látex concentrado deben tratarse de forma independiente que los de látex natural.

Entonces las correlaciones independientes para látex natural y látex concentrado se destacan como las más apropiadas. Las ecuaciones 5, 6 y 7 presentan el mayor ajuste para látex natural y dieron lugar a los errores más bajos. Para el látex concentrado, las ecuaciones 10 y 11 también destacarían. Las ecuaciones 8 y 9 tuvieron un buen ajuste. Luego de escoger las que tuvieron un ajuste mayor a 0.95, se eligieron las que presentaron un error de menos de 2% para todas las muestras.

En caso de decidir cuál sería la más apropiada de las 5 correlaciones que se destacaron, hay otros aspectos que observar: Las correlaciones polinómicas habrán mostrado un alto R^2 y resultaron en los errores más bajos, pero las ecuaciones polinómicas representan tendencias oscilatorias. Todas las correlaciones vistas indican que mayores valores de viscosidad presentan mayores valores de DRC. Ahora, una ecuación polinómica implica que, a mayores valores de viscosidad, el DRC empezaría a descender.

Ya sea observando las correlaciones polinómicas en la tabla 5, se evidencia que los valores obtenidos formarían parte de un segmento de la parte ascendente de uno de los picos de la función. El DRC difícilmente llega al 100% lo que significa que 0-100% constituye el rango de esa función. Si la función pertenece al segmento de un pico cercano a un DRC de 100%, entonces en ese punto la gráfica termina antes de descender y el hecho de que la ecuación represente una onda no tiene importancia. La ecuación polinómica obtenida sólo es aplicable para un rango de 2.05 a 5.49 cP. Sería importante experimentar con muestras del mismo látex que den viscosidades mayores a 5.49 centipoises para determinar si el comportamiento es el de una parábola. Una tendencia de esta forma sólo significa que hay viscosidades altas con bajo contenido de caucho, lo que lleva a afirmar que hay más contenido de sólidos que no son caucho. No se puede asegurar que no exista de una mezcla altamente viscosa con bajo contenido de DRC.

Las correlaciones lineal, potencial y logarítmica parecen destacar. Danwanichakul [11] estudió una correlación lineal entre viscosidad y DRC y resultó con un R^2 de 0.97. Esta relación se definió como válida para DRC entre 0 y 10% que es una región en la que el látex es un fluido newtoniano. La ecuación 5 se da para un látex entre 0 y 30%. Podría ser más acertada que la polinómica puesto que el aumento de DRC por mayor viscosidad es continuo, pero es cuestionable. El estudio anterior también reporta una correlación exponencial para un rango de DRC de 0 a 40% con un R^2 de 0.98 pero es una ecuación que describe como varía la viscosidad en función del DRC, por lo que es un caso distinto.

Es claro que una relación potencial es diferente a la exponencial y la primera resulta ser un nuevo enfoque. La correlación potencial indica un cambio gradual en la relación de viscosidad y DRC, casi análogo a una relación lineal, pero con un aumento de puntos porcentuales de DRC cada vez menor. Esto quiere decir que a medida que el látex es más viscoso, el DRC aumenta a una tasa menor. Una relación exponencial implica que el DRC va a aumentar exponencialmente con cada pequeño aumento en la viscosidad. La correlación potencial no debería descartarse a pesar de lo que indican los estudios. La correlación exponencial para el látex natural presentó el menor R^2 de todas las correlaciones probadas, y aunque fue de 0.96 se descartó porque se obtuvieron errores cercanos al 2%.

La exponencial y la logarítmica serían descartadas por los errores que se muestran en la tabla 7, salvo que el caso de la logarítmica no debe tomarse a la ligera. La correlación logarítmica indica que se requiere un gran aumento de viscosidad para que aumente el DRC. Es posible entonces que las correlaciones potencial y logarítmica representen una mezcla de látex cuya viscosidad sea influenciada de manera compartida por la

presencia de caucho y otros sólidos. Y es que la viscosidad es considerable aún con bajo DRC. Para una correlación exponencial en cambio, el contenido de caucho seco sería el mayor contribuyente de la viscosidad.

La cuestión ahora es someter las relaciones a prueba de las teorías propuestas. La ecuación exponencial, que es inversa a la logarítmica, de hecho, tendría una relación con la ecuación de Mooney según Danwanichakul [11]. Dicha ecuación es una relación propuesta por Einstein para suspensiones coloidales, más específicamente para suspensiones concentradas. Una vez afirmado que el látex es una suspensión coloidal en la que la fase dispersa es el caucho, se supone que éste último está constituido por esferas. Para esferas cuya fracción volumétrica es mayor que 0.05, se calcula el cociente entre la viscosidad efectiva y la viscosidad del medio de suspensión con la ecuación 14 [10].

Ecuación 14. Ecuación de Mooney modificada para suspensiones coloidales concentradas

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = \exp\left(\frac{\frac{5}{2}\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_0}}\right)$$

En la que ϕ es la fracción volumétrica de las esferas, Φ_0 es una constante empírica entre 0.75 y 0.52 dependiendo si el empaquetamiento es cerrado o cúbico. Las variables μ_{eff} y μ_0 son la viscosidad efectiva y del medio de suspensión [10]. La viscosidad efectiva se hallaría multiplicando la expresión de la derecha por la viscosidad del medio de suspensión. Si se considera una analogía entre la fracción volumétrica y el DRC porque ambas variables representan concentraciones, surgiría una contradicción porque el DRC está en función de la viscosidad y habría entonces que manipular la ecuación para que la viscosidad quede en función del DRC. Es decir, para hallar el valor de viscosidad con un DRC conocido. Se generaron entonces las ecuaciones de regresión para que la viscosidad estuviera en función del DRC. Los R^2 no cambiaron y por tanto son las ecuaciones con mejor ajuste. Se muestra como ejemplo la ecuación 14 que tuvo el mismo ajuste que $DRC=f(\mu)$.

Ecuación 15. Ecuación potencial para hallar la viscosidad con el DRC

$$\mu = 36.92 * w_{DRC}^{1.621}$$

La variable DRC se denota como w porque convencionalmente se usa para concentraciones másicas. La ecuación 14 es algo compleja y sólo se podría deducir de ella que la viscosidad efectiva aumenta conforme la fracción volumétrica es mayor. Con ensayos matemáticos se podría concluir que la tendencia con la que aumenta la viscosidad efectiva en función de la fracción volumétrica difiere de la tendencia con la que crece la viscosidad en función del DRC.

La ecuación 15 no es igual a la ecuación 7 pero sí se aproxima a su forma inversa, y sucede la particularidad de que la relación exponencial de viscosidad en función del DRC, que tiene un R^2 de 0.962, se asemeja a la forma inversa de la ecuación 8. La correlación logarítmica para el látex natural tuvo los menores errores para las tres primeras muestras como lo dice la tabla 7, así pues, al menos dos de las ecuaciones son cercanas a la teoría.

Si se pregunta qué sucede en el momento en el que el cilindro desciende y para cada dilución distinta, aún no se podría tener la certeza de cual correlación es mejor. En el momento en que la bala va cayendo, las capas de látex adyacentes a las paredes verticales del cilindro bajan a la misma velocidad, y las capas sucesivas van quedando atrás hasta la capa adyacente a la pared del recipiente, que quedaría inmóvil. A mayor DRC, las partículas de caucho son esferas más grandes o tienen menos espacio entre sí, y por ello ejercen fricción unas sobre otras. Por lo tanto, las capas de caucho en la región anular (entre la pared del recipiente y las paredes del cilindro) generan más resistencia al flujo. La viscosidad, asumiéndose como invariante respecto a la tasa de cizallamiento, cambiaría por aumento del DRC de una forma que depende de las interacciones. Entonces, si cada vez que se aumenta el DRC, la viscosidad tiene un aumento de unidad cada vez menor, se habla de

viscosidad en función de DRC del tipo potencial, o logarítmica a partir del 12.3% de DRC. Si cada vez que aumenta el DRC aumenta la viscosidad, será una función lineal positiva o exponencial si el aumento de viscosidad es cada vez mayor. Para el caso de la viscosidad que aumenta cada vez menos (esto es que la diferencia de viscosidad entre dos valores sucesivos disminuye), habría algún factor contrarrestando la resistencia al flujo, tal vez distorsionando el gradiente de velocidad entre la capa adyacente al cilindro y la capa adyacente a la pared del recipiente porque parecería que una capa impulsa a otra. Este fenómeno, que sería muy extraño y más notable para la relación logarítmica. Para la potencial es menos notable y por eso más controlado. Para un aumento gradual o creciente (que la diferencia entre dos valores sucesivos de viscosidad es cada vez más) de viscosidad por aumento de DRC, la resistencia a fluir es mayor. Por todo lo anterior, las correlaciones exponencial, lineal y potencial parecen ser más lógicas. Al observar la tabla 10 se concluirá que entonces Las correlaciones que expresan DRC en función de la viscosidad son la logarítmica, la lineal, la polinómica y la potencial, con las primeras dos teniendo una explicación teórica.

Tabla 10. Relaciones entre funciones y sus inversas para látex natural.

Viscosidad=f(DRC)	DRC=f(viscosidad)
Lineal	Lineal
Potencial	Potencial
Exponencial	Logarítmica

Siendo que el viscosímetro se destinará para medir el contenido de DRC para látex natural, las correlaciones del látex concentrado no tendrían tanta validez. Después de todo, la ecuación 5 parece ser la más indicada en. No obstante, se recomendaría investigar las correlaciones potencial, polinómica y potencial. Aunque la ecuación lineal sólo se aplica a DRC bajo, hay que tener en cuenta que el estudio de Danwanichakul [11] usó un viscosímetro distinto y favorece que los errores fueron bajos. Estas correlaciones sólo son aplicables a 23°C porque la viscosidad disminuye con la temperatura [10]. En caso de que no pueda condicionarse la muestra a esa temperatura, deben realizarse otras mediciones para temperaturas mayores.

Una vez seleccionada la relación, se debieron analizar los factores que influyen en la medición del viscosímetro y el analizador para plantear el procedimiento de su manejo.

3.4 Análisis de factores para manejo del viscosímetro

Las variables involucradas en la ecuación que relaciona la viscosidad con las variables que se miden directamente con el viscosímetro determinarán como se operó y como se debería operar para tener resultados más confiables. Los variables, como se ven en la ecuación 4 involucradas son 3: densidad del cilindro, densidad del látex y tiempo de caída.

La densidad del cilindro es constante, por lo que quedan las otras 2 variables. La densidad dependerá de la medición que se haga con un picnómetro. Se tuvo el cuidado de medirla a la misma temperatura que se estaría midiendo la viscosidad. La densidad del látex variaba entre 0.97 y 0.99 g/cm³ y no tenía un impacto notable puesto que, con el tiempo de caída constante, la variación era de un 0.0362%.

El tiempo entonces era la variable importante. Las mediciones para cada dilución se realizaron varias veces porque se notaban diferencias y muy altas con respecto a la primera lectura. Se considera que, en la primera medida, el cilindro parece estar adaptándose a las condiciones del fluido. Entre cada dilución fue necesario limpiar el cilindro para que no quedara contaminado con la muestra anterior, y lo mismo la jeringa.

También era notable un leve tambaleo o precesión, lo que influía en las lecturas porque a veces el tiempo de caída variaba. Difícilmente se podía evitar el movimiento. Si se observan muchas diferencias en el tiempo, se debe asegurar que al menos haya una tendencia. Por ejemplo, si se tomó una lectura de 2.48 s, las demás tengan valores de 2.50, 2.46.

Es probable que se requieran 6 lecturas, incluyendo la primera, y preferiblemente por separado. Más detalles se verán en el anexo 1. Es notable que, a pesar de tomar varias mediciones, el método para medir DRC con viscosidad tomaría menos tiempo que el de la técnica de la norma. Adicionalmente, dadas las relaciones encontradas, los resultados serán aceptables y harán del método una mejora en la técnica.

Finalmente, habiendo obtenido el valor de viscosidad, se puede proceder a calcular el DRC usando la ecuación 5 por su alto R^2 y su semejanza con la teoría.

3.5 Manejo del analizador digital de DRC

Se midió el DRC para las diluciones y se comparó con los resultados de la técnica de la norma. Se realizaron lecturas por triplicado y se tomó la temperatura. Estos datos se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Datos norma ASTM vs Datos analizador

	DRC Analyzer	ASTM D1076		
Numeral muestra	DRC promedio	DRC	Error	Temperatura (°C)
látex sin diluir	29.49	30.61	1.12%	23
60 ml látex/6 ml agua	29.14	28.23	0.91%	23
60 ml látex/12 ml agua	23.82	26.53	2.71%	23
60 ml látex/18 ml agua	23.19	23.00	0.19%	23
60 ml látex/24 ml agua	21.7	20.93	0.77%	23
60 ml látex/30 ml agua	20.07	19.87	0.2%	23
60 ml látex/36 ml agua	21.63	19.08	2.55%	23
60 ml látex/42 ml agua	21.84	18.80	3.04%	23
60 ml látex/60 ml agua	14.38	17.28	2.90%	23

Todos los resultados de la tabla 11 y las diluciones se reportaron al proveedor para realizar la calibración del equipo. La diferencia entre los valores, que no supera el 3.04%, puede deberse a que las lecturas del analizador están basadas en valores de DRC del látex extraído de los árboles de la zona. Siendo que se exige el valor del DRC de la norma, parece un método de validación del cuál no se puede prescindir.

4. Conclusiones

- Se hallaron varias correlaciones entre la viscosidad y el contenido de caucho seco de las cuales se eligieron tres por su R^2 superior al 0.95 y errores inferiores al 2%: polinómica, potencial, logarítmica y lineal.
- Las correlaciones obtenidas son sólo aplicables para mediciones a 23°C y viscosidades entre 2.05 y 5.49 centipoises.
- Las correlaciones que unían a los datos de látex natural con látex concentrado fue bastante baja y se sugirió que se descartaran. El látex natural y el látex concentrado tienen sus propias correlaciones y no es adecuado mezclarlas.
- Debido a la independencia de las correlaciones, si se desea obtener un DRC para una mezcla de látex natural con uno concentrado, se sugiere construir una correlación inicial entre viscosidad y DRC, obteniendo éste último con la técnica de la norma ASTM D-1076, o si es posible, usando el analizador digital de DRC.
- La correlación más adecuada es la ecuación 5 que representa la tendencia creciente de DRC de variar linealmente con respecto a la viscosidad y por lo tanto fue la seleccionada para medir el DRC usando la viscosidad. Además de que por su fácil manejo puede ser usada por los agricultores.
- Se recomienda estudiar las correlaciones polinómica, potencial y logarítmica. Especialmente la última por los errores bajos para muestras y porque su inversa tiene explicación teórica.
- Con las observaciones sobre la manipulación del kit del viscosímetro, los cálculos y las correlaciones, fue posible plantear un manual de operación de su manejo del equipo y de la determinación del DRC.
- La diferencia entre el DRC de la técnica de la norma ASTM y el leído por el equipo da entender que una muestra de látex puede diferir en muchas propiedades de otra según la región de la que venga su fuente vegetal. Por el momento se sugiere estudiar diferencias entre muestras de látex que difieran respecto a la zona geográfica en la que fueron obtenidas.
- Una vez calibrado el equipo DRC analyzer, y con las observaciones hechas, es posible plantear un procedimiento para medir DRC en el látex natural con resultados aceptables.

5. Anexos

El manual de procedimiento de operación del viscosímetro, del manejo del analizador digital y del procedimiento para hallar el DRC usando la viscosidad, se puede encontrar en la base de datos de google drive en el enlace que se muestra en la tabla 10.

Tabla 10. Documentos anexos

Nombre	Desarrollo	Tipo de archivo	Enlace
Manual de procedimiento para medir el contenido de caucho seco usando el viscosímetro Stony Brook y el analizador digital 12-T/12-T-F	propio	.doc	https://goo.gl/Jb0Du2

6. Bibliografía

- [1] J. B. Rubbery materials and their compounds, London: E.A. Science, 1988.
- [2] H. Eraso Rosero and C. Toro Delgado, "Manual técnico del cultivo de caucho (*Hevea brasiliensis*)," Programa Nacional de Transferencia de Tecnología Agropecuaria - PRONATTA, 2006.
- [3] J. A. Escobar, C. A. Rodríguez, M. C. Herrera and A. Restrepo, "Cartilla de Estandarización," Proyecto de estandarización de los procesos de beneficio y transformación del caucho natural, Medellín.
- [4] P. Kumara, "Methods of estimation of dry rubber content in natural rubber latex," *Bulletin of the Rubber Research Institute of Sri Lanka*, vol. 7, no. 43, pp. 59-65.
- [5] M. C. Herrera Palacio, "Sistema General de Regalías: Cartilla Laboratorio," Proyecto de estandarización de los procesos de beneficio y transformación del caucho natural, Medellín, 2016.
- [6] ASTM International, "D1076 Standard Specification for Rubber-Concentrated, ammonia preserved, creamed and centrifuged natural latex," ASTM International, United States, 2015.
- [7] D. Sánchez Londoño, "Análisis de Medidor de Contenido de Caucho Seco para implementación en cultivos caucheros del Bajo Cauca," Medellín, 2015.
- [8] M. Boucher, "Comparison of different viscosimeters for measuring the viscosity of latex," *Rubber Chemistry and technology*, vol. 33, no. 4, pp. 362-367, 1956.
- [9] STONY BROOK SCIENTIFIC LTD (SBS), *Viscosity (cP) vs Falling time (t:s) for 0.9 cm Diameter needle (2.2 to 80 cP)*, Norristown.
- [10] R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, New York: John Wiley & Sons, 2002.
- [11] P. Danwanichakul, P. Lertsurasakda and Wiwattanasi, "Correlation between dry rubber content in field latex and viscosity measured with efflux time method," *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, vol. 34, no. 5, pp.551–555., 2012.