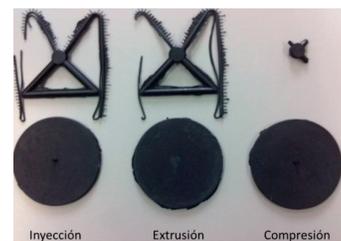


# Evaluación del comportamiento reológico de mezclas convencionales de caucho natural con residuos de cuero



## Rheological behaviour assessment of conventional mixtures between natural rubber and leather wastes



Adrian-José Benítez-Lozano<sup>1</sup>, William Urrego -Yepes<sup>1</sup>, Sandra Velásquez-Restrepo<sup>2</sup> y Diego Giraldo Vásquez<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM). Calle 73, 76a-354 - Medellín 050034 (Colombia).

<sup>2</sup> Servicio Nacional de Aprendizaje, SENA. Centro de Servicios y Gestión Empresarial. Calle 51, 57-70 - Medellín (Colombia).

<sup>3</sup> Universidad de Antioquia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Calle 70, 52-21 - Medellín (Colombia).

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/8677> | Recibido: 11/12/2017 • Inicio Evaluación: 17/01/2018 • Aceptado: 26/03/2018

### ABSTRACT

• The mixtures of natural rubber with post-industrial leather waste have a high potential given their technical characteristics, as evidenced in works developed by different authors; however, there is no information on the processes of transformation on an industrial scale. The rheology studies about rubber mixtures allow to define the best method for its processing, to validate the above experimental tests are required in molds that allow to determine the fluidity of various mixtures. Therefore, it is necessary to emphasize the research on the formulation of rubber-leather blends, their treatment, design and transformation to obtain products applicable on an industrial scale, as an alternative solution to the environmental problems generated by leather waste.

The present work allows to know experimentally the fluidity of 3 elastomeric mixtures (injection, extrusion and compression grade) in a mold designed for this purpose, its validation allows to determine the processing behaviour of these materials, after this relate this behaviour with the fluidity of leather rubber mixtures and the correlation with their rheological behaviour. The parameters obtained by vulcanization reometries have a direct relationship with the mixtures behaviour in the "X" type flow mold.

• **Key Words:** Elastomers, natural rubber, leather waste, elastomer rheology, flow molds.

### RESUMEN

Las mezclas de caucho natural con residuos de cuero posindustrial tienen un alto potencial dado sus características técnicas, como se ha evidenciado en trabajos desarrollados por diferentes autores; sin embargo, no se cuenta con información sobre los procesos de transformación a escala industrial. Los estudios de la reología de mezclas de caucho permiten definir el mejor método para su procesado, para validar lo anterior se requieren de pruebas experimentales en moldes que permiten determinar la fluidez de diversas mezclas. Por lo tanto, es necesario centrar la investigación en la formulación de mezclas de caucho-cuero, su tratamiento, diseño y transformación para la obtención de productos aplicables a escala industrial, como una alternativa de solución a la problemática ambiental generada por los residuos de cuero.

El presente trabajo permite conocer de forma experimental la fluidez de 3 mezclas elastoméricas (grado inyección, extrusión y compresión) en un molde diseñado para tal fin, su comparación permite determinar el comportamiento en el procesado de estos

materiales, para luego relacionar dicho comportamiento con la fluidez de mezclas caucho cuero y la correlación con su comportamiento reológico. Los parámetros obtenidos mediante reometrias de vulcanización poseen una relación directa con el comportamiento de las mezclas en el molde de fluidez tipo "X".

**Palabras Clave:** Elastómeros, caucho natural, residuos de cuero, reología de elastómeros, moldes de fluidez.

### 1. INTRODUCCIÓN

El caucho es un material polimérico que ha sido usado durante siglos, su propiedad más importante es la gran elasticidad que posee. Este material se encuentra en el látex de plantas tropicales del árbol conocido como *Hevea Brasiliensis*. Desarrollar productos a base del caucho natural mezclado con residuos de cuero, constituye una alternativa amigable con el medio ambiente, esta característica es notable debido a que la disposición de dichos residuos constituyen una verdadera problemática ambiental, estos residuos son desechados en rellenos sanitarios, son quemados o son vertidos en fuentes hídricas, generando además de la problemática ambiental un problema de salud pública, debido a que el curtido del cuero se logra mediante el uso de sales de cromo, pero este material al verse en una fuente hídrica o al ser quemado puede convertir el cromo tetravalente de la estructura reticulada del cuero en cromo hexavalente que es potencialmente cancerígeno [1-3].

El molde por compresión de compuestos de caucho tiene en cuenta variables como la temperatura del molde y la presión aplicada, además de estas variables, otros factores que influyen en la calidad de las piezas moldeadas por compresión son el diseño de la pieza, la velocidad de cierre de la prensa, la plasticidad del material y las condiciones en que se encuentra la superficie de la cavidad de molde [4].

La adición de residuos de cuero en materiales naturales como el caucho es una gran alternativa en la creación y desarrollo de materiales sostenibles con el fin de abordar una de las causas y problemáticas ambientales en la disposición, reciclaje y reutilización de residuos sólidos [5]. La producción sostenible y más limpia será una cuestión clave para el desarrollo sin imponer cargas sobre el medio ambiente [6], mientras que en otro estudio se demostró que las virutas de cuero pueden también comportarse como ayudante de proceso donde las viscosidades no se ven afectadas por la adición de los residuos de cuero, esta característica depende de la granulometría de las partículas y de los tratamientos químicos previos [9].

Actualmente se fabrican artículos de caucho para usos muy diferentes, es ampliamente utilizado en la fabricación de neumáticos y/o llantas (15%), artículos impermeables y aislantes, por sus excelentes propiedades de elasticidad y resistencia ante los ácidos y las sustancias alcalinas, en el sector automotriz (15%), como agente modificador de termoplásticos (14%), en el sector de la construcción (5%), los cables (3%) y otras aplicaciones (15%) donde son necesarias sus singulares propiedades [10]. Es importante conocer el comportamiento reológico del mismo ya que es fundamental la optimización de su procesado.

El cuero curtido es un residuo que demanda especial atención por razones ambientales, y por lo tanto, si bien hay trabajos en la literatura sobre compuestos de caucho y residuos de cuero curtido [5-12], sólo se enfocan en la reometría de vulcanización y propiedades, pero muy poco o nada sobre el comportamiento de su fluidez; a partir de estos estudios, se concluye que la adición de los residuos de cuero puede mejorar la rigidez y la resistencia en tensión y compresión de los compuestos, al mismo tiempo que aumenta la dureza de los mismos, sin embargo disminuye la elongación, por lo que su capacidad de resistir deformaciones disminuye. Con base a lo anterior se pretende evaluar el comportamiento reológico de mezclas de caucho teniendo en cuenta no sólo su vulcanización sino también considerando su flujo durante la conformación. Este problema se aborda comparando tres mezclas convencionales para los tres procesos más empleados en la industria de transformación de cauchos (compresión, extrusión e inyección) y la evaluación de una novedosa mezcla compuesta de caucho y residuos de cuero curtido, usando como herramienta para conocer su fluidez un molde diseñado y conocido en la industria para tal fin.

En dos estudios realizados por investigadores brasileños, se encontró que la incorporación de residuos de cuero teñidos en una matriz de caucho natural puede tener un alto potencial para la elaboración de un material espumado amigable con el medio ambiente [8] y como un material innovador para la fabricación de suelos antiestáticos [14]. Los resultados de conductividad eléctrica mostrados por estos materiales muestran un alto potencial para ser empleados en la elaboración de suelos antiestáticos que pueden ayudar a mitigar la problemática ambiental generada por la disposición final de los residuos sólidos de cuero teñido.

El presente estudio pretende la identificación del comportamiento reológico de las mezclas de caucho natural con residuos de cuero posindustrial, buscando clasificar dichas mezclas en un grado de procesado haciendo uso del molde de fluidez tipo "X".

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Inicialmente se establece el diseño de un molde que permite determinar el comportamiento de la fluidez del material elástico con diferentes condiciones y formulaciones, molde que es empleado a nivel industrial. Se pretende entonces establecer un patrón de medida para evaluar la fluidez de los materiales elásticos y concluir acerca de la pertinencia para su procesado mediante los diferentes procesos de transformación de cauchos como el moldeo por extrusión (ME), inyección (MI) y compresión (MC).

### 2.1. MATERIALES

#### 2.1.1. Diseño del molde para la determinación de la fluidez de las mezclas

Para la experimentación de este proyecto se diseñó y fabricó un molde específico para evaluar la fluidez del material. El molde elaborado consiste en 3 componentes manufacturados en un acero AISI SAE 1045. En la figura 1 se observa el diseño obtenido para este tipo de molde, el tipo de cavidad diseñada ha sido tomada a partir de moldes empleados en empresas especializadas en la manufactura del caucho; algunos moldes de transferencia que sirven para conocer la fluidez de materiales poliméricos basan su principio en la norma ASTM D 3123, la cual define el uso de un molde que tiene la capacidad de evaluar el flujo en espiral a bajas presiones y para materiales termoestables, sin embargo para el caso de los elastómeros se utilizan moldes conocidos como "moldes para flujo de caucho tipo X- "X type rubber flow molds " que no siguen una norma específica, pero son de uso común a nivel industrial y por proveedores como Struktol, que lo usan para evaluar diferentes ceras y ayudantes de proceso [16].

La pieza formada cuando el material es alimentado en el molde se muestra en la figura 1.b. Uno de los mayores problemas que se encuentran al moldear piezas poliméricas debido a la contracción, es la predicción de la forma que tendrán los componentes al volver a la temperatura normal [17], y adicionalmente si el molde será llenado completamente o parcialmente por el material; es en este punto cuando juega un papel importante el grado de procesado del material, el cual podría ser por ejemplo grado inyección, grado extrusión o grado compresión.

Esta geometría presentada es la base para el estudio del comportamiento de la fluidez de las diferentes mezclas y grados de caucho reforzado con cuero, varias formulaciones con diferentes grados de procesado fueron sometidas en el molde dispuesto en la Figura 1.a y comparadas de acuerdo con el patrón de medición que

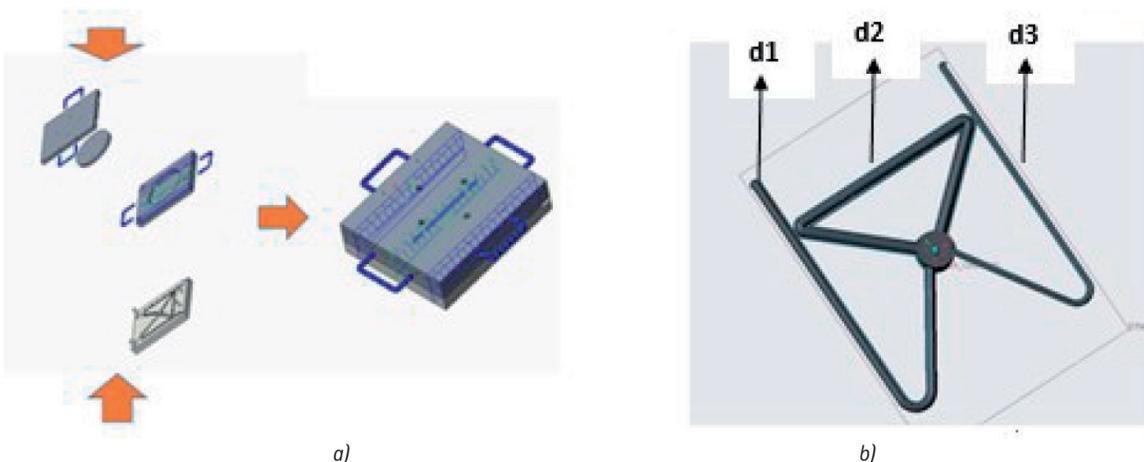


Figura 1: a) Diseño del molde para curva de fluidez b) Geometría tridimensional obtenida a partir del llenado completo con base a la fluidez del material (largo 250 mm x ancho 210 mm) Diámetro secciones circulares (d1=6 mm, d2=7.2 mm, d3=3.2 mm)

presenta el molde y por lo tanto ayudará a determinar los valores observados de la fluidez de las mezclas caucho-cuero.

### 2.1.2. Formulación de las mezclas de acuerdo con el grado de procesado y de las mezclas caucho-cuero

Inicialmente se establecen tres mezclas de caucho natural formuladas de acuerdo con su grado de procesado, las mezclas son grado inyección, extrusión y compresión, en la tabla 1 se muestra la formulación de cada mezcla. El propósito de la elaboración de estas mezclas es establecer el comportamiento de cada grado de procesado en el molde de fluidez y a partir de esta evaluación, poder establecer acertadamente el grado de procesado de otras mezclas de caucho, como por ejemplo las mezclas de caucho natural con cuero posindustrial que son de interés para el presente trabajo.

El caucho natural empleado para la experimentación se especifica según norma como (TSR10), y el cuero fue obtenido como residuos del proceso de rebajado de pieles de cuero ya tratadas con sales de cromo, conocidos como "blue". Para la elaboración de las mezclas de caucho natural con residuos de cuero posindustrial se establecieron formulaciones a partir de la norma ASTM D3184[18], incorporando diferentes proporciones de residuos, los cuales fueron de 20phr y 40phr. En la tabla 1 se muestran las formulaciones para las mezclas de caucho natural con residuos de cuero posindustrial.

## 2.2. MÉTODO

### 2.2.1. Incorporación de los ingredientes en la matriz de caucho

Para la realización de las mezclas elaboradas de acuerdo con el grado de procesado (tabla 1) se empleó un molino abierto de rodillos, la incorporación de los ingredientes se realizó secuencialmente incorporando al final el sistema de vulcanización, esto con

el propósito de evitar la pre-vulcanización de las mezclas, aunque es conocido que en mezcladores abiertos la disipación viscosa no genera un calentamiento significativo en las mezclas como si ocurre en los mezcladores internos, lo cual define la importancia del esquema de mezclado en los compuestos de caucho[19]. La elaboración de las mezclas de caucho natural con los residuos de cuero se realizó según norma ASTM D 3182 [20], utilizando un mezclador interno (Haake Rheodrive 7 PolyLab OS internal mixer) con rotores tipo Banbury, conocido como reómetro de par de torsión, a 60°C y a 60rpm. Este proceso de mezclado con seguimiento del perfil de temperaturas permite obtener una adecuada incorporación (dispersión y distribución) de las cargas reforzantes. Teniendo en cuenta las altas temperaturas alcanzadas en el equipo (más de 100°C), se incorporaron todos los ingredientes a excepción del sistema de vulcanización (azufre, TBBS), evitando de esta manera la pre-vulcanización. Las partículas de cuero usadas en el presente trabajo fueron las obtenidas al pasar por un tamiz malla #30 y retenidos en un tamiz malla #50 (0.30mm-0.60mm).

### 2.2.2. Reometría de vulcanización y oscilatorias de las mezclas de caucho

La reometría de vulcanización de las diferentes mezclas fue realizada por triplicado de acuerdo con el estándar (ASTM D-5289) [21] a 150°C para las mezclas elaboradas de acuerdo al grado de procesado y para las mezclas caucho cuero. De acuerdo con los resultados obtenidos se establecieron los tiempos de inducción de la reacción de vulcanización ( $t_0$ ) y los tiempos óptimos de vulcanización ( $t_{100}$ ), este último define el tiempo necesario para que el compuesto de caucho natural alcance su máxima respuesta mecánica. Adicionalmente se obtuvieron los torques máximo ( $M_H$ ) y mínimo ( $M_L$ ) presentados durante las reometrías.

Mediante reometrías oscilatorias usando una geometría plato-plato de superficie corrugada se obtuvieron curvas de viscosidad en función de la frecuencia de giro de las mezclas de caucho sin

Formulación para mezclas elaboradas de acuerdo con su grado de procesamiento						Formulación caucho cuero	
Mezcla grado Inyección-MI		Mezcla grado Extrusión-ME		Mezcla grado compresión-MC		Mezcla caucho cuero	
Ingredientes	Partes (phr*)	Ingredientes	Partes (phr*)	Ingredientes	Partes (phr*)	Ingredientes	Partes (phr*)
Caucho polibutadieno	20	Caucho natural	100	Caucho polibutadieno	70	Caucho natural	100
Caucho natural	80	Negro de humo N-550	30	Caucho natural	30	Óxido de Zinc	6
Colofonia	5	Aceite	10	TMQ	1.5	Residuos de cuero	0/20/40
TMQ	1.5	TMQ	1	Negro de humo 330	10	Azufre	3.5
Negro de humo 550	70	Óxido de Zinc	5	Silica	35	Ácido esteárico	0.5
Struktol WB 16	5	Acido Esteárico	1	Negro de humo 550	20	TBBS	0.7
Aceite	25	Hidróxido de Sodio	8	PEG	1.5		
Óxido de zinc	5	Cera de Polietileno	5	Colofonia	5		
Acido esteárico	1	Colofonia	5	Óxido de zinc	5		
Azufre	1.5	CBS	1	Acido esteárico	1		
CBS	2	MBTS	0.4	Azufre	1		
TMTM	1.5	TMTD	0.4	CBS	1.5		
		Azufre	2	TMTM	0.5		

Tabla 1: Formulación de las mezclas de caucho-elaboradas de acuerdo con el grado de procesado y formulación de las mezclas de caucho natural y cuero posindustrial.  
 \*phr: Partes por cien de caucho

vulcanizar. Se realizaron mediciones de la viscosidad de las mezclas con un barrido entre 0.1 Hz y 100 Hz, la deformación fue del 1% y los ensayos fueron realizados a tres temperaturas diferentes (100 °C, 120 °C y 140 °C) con el propósito de establecer el efecto de la temperatura en la viscosidad de los compuestos, se graficaron las curvas promedio de las tres reometrías realizadas por formulación.

### 2.2.3. Proceso de moldeo y evaluación de la fluidez de las mezclas

El proceso de moldeo de las diferentes mezclas en el molde de fluidez fue llevado a cabo a 150°C durante los tiempos óptimos identificados en las diferentes reometrías de vulcanización. El proceso de llenado del molde depende del comportamiento reológico de las mezclas, por lo que el llenado en el molde es diferente para cada una de las mezclas de acuerdo su grado (compresión, extrusión o inyección).

### 2.2.4. Estudio morfológico de las mezclas caucho-cuero moldeadas en el molde tipo X

Los compuestos de caucho natural mezclados con residuos de cuero posindustrial moldeados en el molde tipo "X" fueron cortados y preparados para ser analizados mediante microscopia este-reográfica, la sección que se observa en las micrografías corresponde a la sección transversal cortada del lado más grueso de la pieza moldeada en el molde tipo "X". La dispersión y distribución de las partículas de cuero en la matriz de caucho natural dependen del proceso de mezclado y adicionalmente del proceso del moldeo empleado.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Reometría de par de torsión (proceso de mezclado)

En la Figura 2 se muestran las reometrías de par de torsión de las mezclas caucho cuero; las mezclas grado inyección, extrusión y compresión fueron elaboradas en un molino abierto de rodillos. La diferencia radica en la importancia de obtener una adecuada dispersión y distribución de los residuos de cuero en el caucho natural dado que la formulación de estos compuestos no cuenta con ayudantes de proceso como ceras, entonces se decide realizar el mezclado de estos compuestos en el reómetro de par de torsión o mezclador interno.

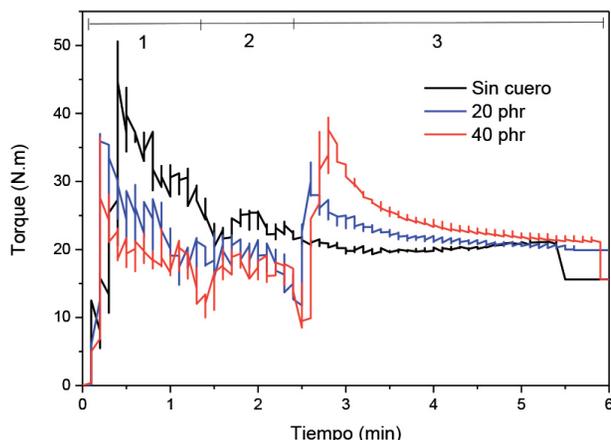


Figura 2: Reometrías de par de torsión obtenidas durante el proceso de mezclado de los compuestos de caucho natural reforzados con residuos de cuero

Las reometrías de par de torsión muestran los torques alcanzados durante el proceso de mezclado del caucho natural con el resto de los ingredientes. Se pueden diferenciar tres etapas, la primera etapa corresponde a la adición del caucho natural, este se dejó mezclar durante un minuto con el propósito de disminuir su viscosidad. En el comienzo de la etapa 2 se abre la cámara del reómetro y se adiciona el sistema de activación y se deja mezclar durante 1 minuto, se observa que el torque sigue con el mismo comportamiento. Finalmente, en la tercera etapa se adicionan los residuos de cuero y se nota un aumento inmediato en el torque reportado por el equipo; en esta tercera etapa del proceso de mezclado se permite la incorporación de los residuos de cuero en la matriz de caucho natural durante 3 minutos.

El efecto de la adición de los residuos de cuero en el procesado de los materiales fue visualizado a partir del aumento del torque al adicionar mayor proporción de dichos residuos; adicionalmente para lograr una buena interacción entre los ingredientes y la matriz de caucho natural se aconseja realizarla en tres etapas y una vez añadido el cuero, se debe dejar durante tres minutos para asegurar el mezclado de toda la masa como se ilustra en la Figura 2.

### 3.2. Reometría de vulcanización y oscilatoria

En la Figura 3 se muestran las reometrías de vulcanización para las mezclas de caucho grado inyección, extrusión y compresión y un análisis comparativo de las curvas reométricas de vulcanización a 150°C de las diferentes formulaciones caucho cuero. El comportamiento de las tres mezclas formuladas de acuerdo con el grado de procesado es diferente tanto al inicio del ensayo, el cual está relacionado con el tiempo de inducción y con el componente viscoso del caucho crudo, como durante la vulcanización mostrando diferentes velocidades de vulcanización, diferentes torques y adicionalmente diferente grado de reversión. En la Figura 3b se observa el efecto en los torques y en los tiempos al añadir los residuos de cuero en la matriz de caucho natural.

Los resultados y parámetros de vulcanización que se obtuvieron fueron analizados y son mostrados en la Tabla 2. Los tiempos de vulcanización de las mezclas elaboradas a partir del grado de procesado (inyección, extrusión y compresión) son muy diferentes, donde la mezcla grado extrusión presentó los menores tiempos, y además los menores torques, característica relacionada con el rendimiento mecánico de las mezclas, mientras que la mezcla grado compresión presentó el mayor torque. El torque mínimo (ML) está directamente relacionado con la componente viscosa de la mezcla, este torque se presenta en el caucho crudo, es decir, sin ningún grado de vulcanización, por lo tanto, se espera que este parámetro sea un primer indicio de la fluidez del material durante el proceso de moldeo en el molde tipo "X". De acuerdo con este principio teórico, se espera que el compuesto grado compresión tenga una menor fluidez que los compuestos de caucho grado extrusión y grado inyección; este comportamiento pudo ser demostrado a partir de los ensayos experimentales en el molde de fluidez evaluado (Figura 5). Por otro lado, se puede observar que a pesar de que la mezcla grado extrusión tiene un menor  $M_L$ , la fluidez en el molde de esta mezcla fue menor a la presentada por la mezcla grado inyección, este fenómeno se debe a que el tiempo de inducción de la reacción de vulcanización ( $t_0$ ) de la mezcla grado extrusión es muy inferior al presentado por la mezcla grado inyección, por lo tanto esta mezcla comenzará a vulcanizar muy rápido en el molde de fluidez, factor que genera una disminución en la capacidad de flujo del compuesto, y por lo tanto no alcanza a llenar completamente la cavidad (Figuras 3a y 5a).

Los torques máximos y mínimos del compuesto grado compresión

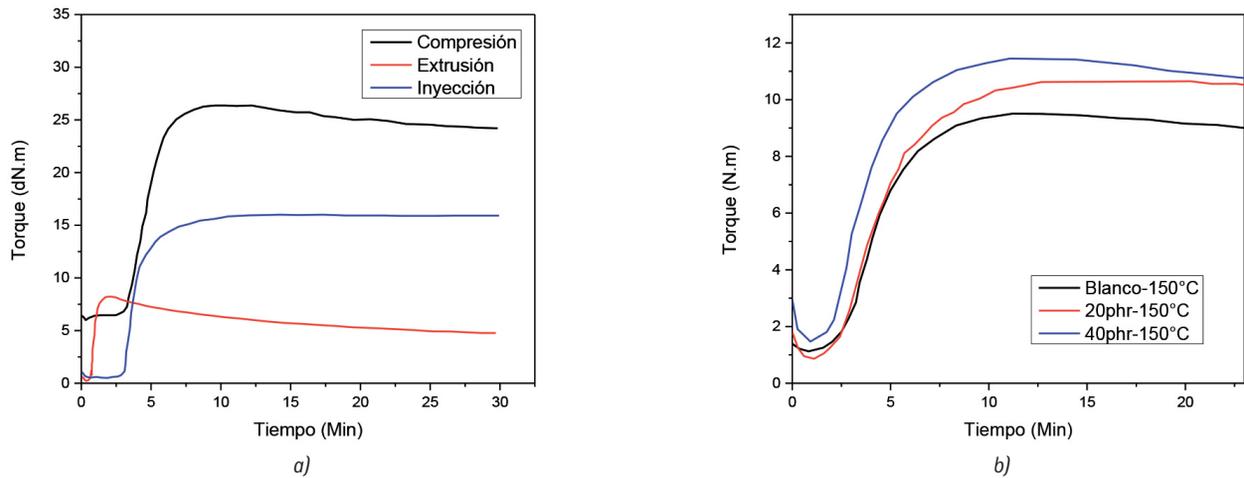


Figura 3: Reometrías de vulcanización a 150°C para las a) mezclas grados inyección, extrusión y compresión; b) compuestos elaborados con residuos de cuero posindustrial

sión fueron mayores en comparación con el resto de las mezclas. A partir de estos resultados se espera poder establecer el grado de procesamiento en el que se encuentra una mezcla de caucho natural con residuos de cuero con una formulación base donde no se em-

	Inyección	Extrusión	Compresión	Ophr	20phr	40phr
Tiempo de inducción ( $t_0$ ). (min)	3.00+/-0.30	0.64+/-0.09	2.66+/-0.21	2.26+/-0.33	2.19+/-0.08	1.93+/-0.14
Tiempo de vulcanización ( $t_{100}$ ). (min)	12.39+/-0.5	2.06+/-0.34	10.10+/-0.43	12.72+/-0.6	15.31+/-0.8	12.58+/-0.6
Torque máximo ( $M_H$ ). (dN.m)	15.95+/-0.2	8.23+/-0.11	26.34+/-0.37	9.61+/-0.16	10.63+/-0.2	11.59+/-0.1
Torque mínimo ( $M_L$ ). (dN.m)	0.49+/-0.12	0.23+/-0.06	5.89+/-0.25	1.12+/-0.16	0.98+/-0.08	1.51+/-0.11
$M_H - M_L$ (dN.m)	15.45	8.00	20.44	8.49	9.65	10.08

Tabla 2: Parámetros de vulcanización a 150°C de los diferentes compuestos de caucho

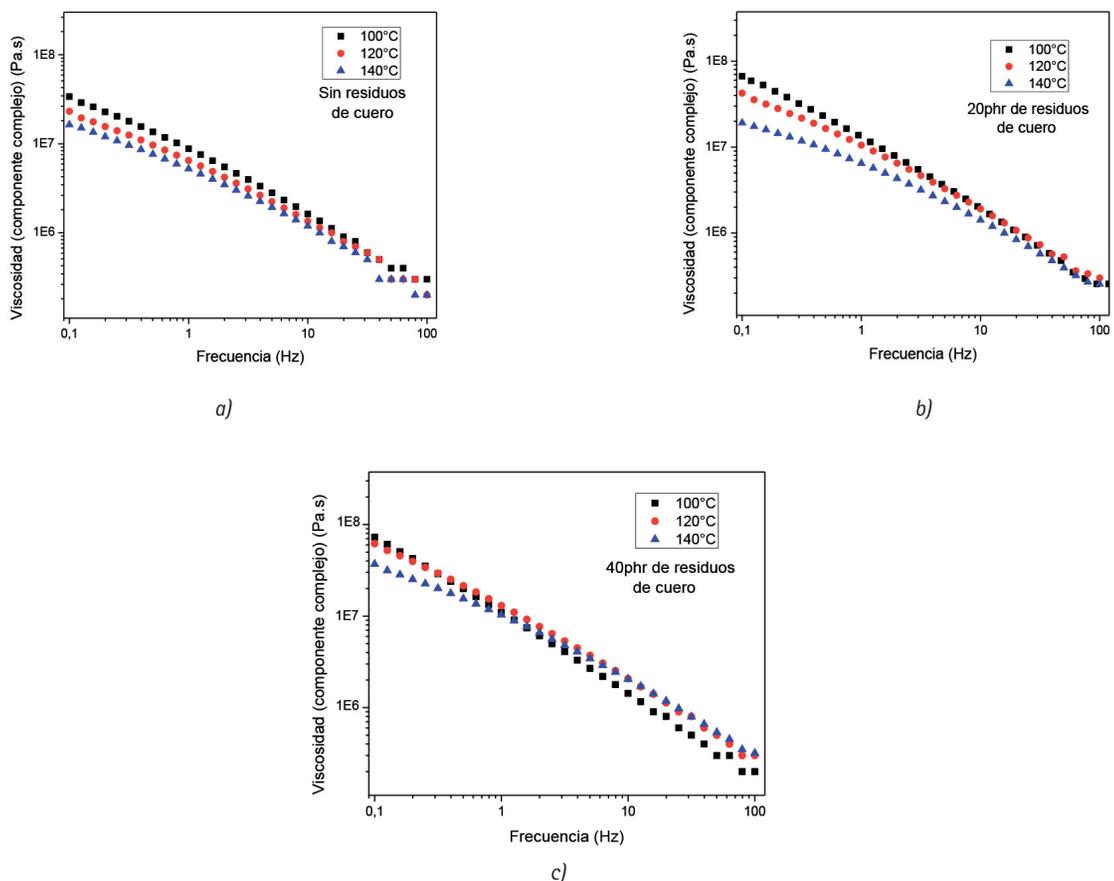


Figura 4: Reometrías oscilatorias de las mezclas caucho cuero a tres temperaturas diferentes a) sin residuos de cuero, b) con 20phr de residuos de cuero y c) con 40phr de residuos de cuero

plean ayudantes de proceso ni controladores de viscosidad.

En la Figura 3b se ilustra el comportamiento durante la vulcanización de las mezclas de caucho natural con residuos de cuero. Se observa que la mezcla con 20phr presentó los menores torques mínimos ( $M_L$ ) a 150°C, este fenómeno indica que la fluidez de esta mezcla debería ser mayor que el compuesto de caucho natural sin residuos de cuero y que la mezcla de caucho natural con 40phr de residuos de cuero; esta hipótesis fue demostrada al evaluar las tres mezclas en el molde de fluidez y donde la mezcla con 20phr de residuos de cuero presentó un mayor llenado en el molde, este comportamiento puede ser visualizado en la Figura 5b.

En la Figura 4 se muestran las reometrías oscilatorias para las mezclas de caucho natural con los residuos de cuero. El comportamiento frente a la temperatura de las formulaciones sin residuos de cuero y con 20 phr mostró una tendencia esperada, donde la viscosidad de los compuestos disminuye a medida que se aumenta la temperatura.

### 3.4. EVALUACIÓN DE LA FLUIDEZ DE LAS MEZCLAS

En la Figura 5a se muestra el comportamiento de la fluidez de las mezclas elaboradas de acuerdo con el grado de procesado, se nota que la mezcla grado compresión no fluyó dentro del molde, mientras que las mezclas grado extrusión e inyección si lo hicieron, siendo la última la mezcla que mostró una mayor fluidez en el molde diseñado para esto.

En la Figura 5b se muestra el comportamiento de la fluidez de las mezclas elaboradas con los residuos de cuero posindustriales. Se puede observar que ninguna de las mezclas fluyó en un recorrido similar al de las mezclas grado extrusión e inyección mostradas en la figura 5a, sin embargo, todas fluyeron más que la mezcla

grado compresión. La mezcla de caucho natural con 20phr de residuos de cuero presentó la mayor fluidez, fenómeno que puede ser previsualizado desde el comportamiento de las tres formulaciones durante la reometría de vulcanización, se nota entonces que el torque mínimo ( $M_L$ ) de la mezcla que tienen 20phr de residuos de cuero fue inferior a la mezcla de caucho natural con 40phr de residuos de cuero y adicionalmente al compuesto de caucho natural sin residuos de cuero.

Se establece entonces que el molde tipo "X" empleado en la evaluación de la fluidez de mezclas de caucho arroja valores importantes para conocer el grado de procesado de cada formulación, adicionalmente los resultados de los torques mínimos (ML) obtenidos mediante reometrías de vulcanización pueden significar un primer acercamiento al comportamiento reológico y de fluidez de compuestos de caucho en estado crudo o sin vulcanizar.

### 3.5. MORFOLOGÍA DE LAS MEZCLAS CAUCHO-CUERO

En la Figura 6 se observa la morfología, distribución y dispersión de las partículas de residuos de cuero en la matriz de caucho natural. En la micrografía tomada al caucho natural se nota una superficie plana, homogénea y de una sola fase, mientras que en las micrografías correspondientes a las mezclas caucho natural con residuos de cuero se notan dos fases, donde los residuos de cuero se diferencian claramente y se observa una adecuada dispersión y distribución de las partículas. En la figura 6c donde se encuentra la mayor cantidad de residuos de cuero, se nota que no se generó ningún fenómeno de aglomeración, esto puede deberse al adecuado proceso de mezclado generado en el reómetro de par de torsión con rotores tipo Banbury a pesar de la alta viscosidad de la matriz de caucho natural.



Figura 5: a) Llenado del molde de fluidez de las mezclas diseñadas de acuerdo con el grado de procesado de la mezcla. b) Llenado del molde de fluidez de las mezclas diseñadas con caucho natural y residuos de cuero

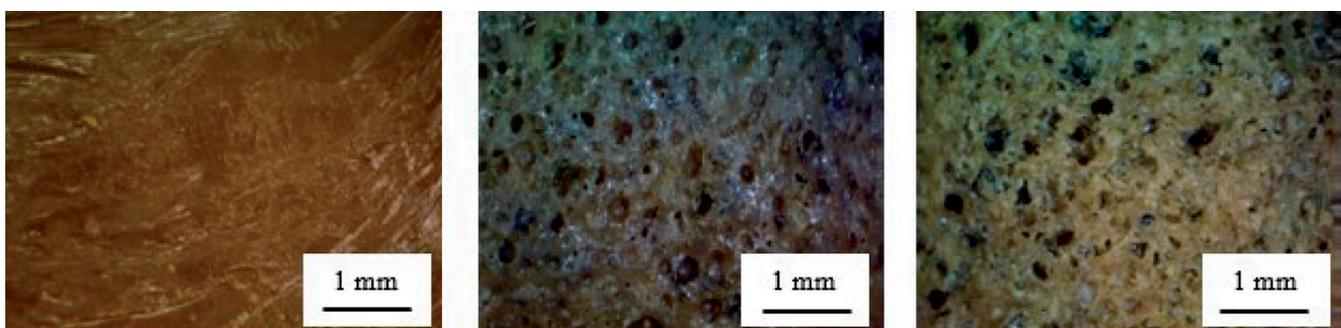


Figura 6: Morfología de las mezclas caucho natural con residuos de cuero. a) Sin residuos de cuero, b) 20phr de residuos de cuero y c) 40phr de residuos de cuero

Las partículas de cuero parecen tener una buena interacción con la matriz de caucho natural, fenómeno que ayuda a mejorar el rendimiento mecánico de las mezclas generando un efecto reforzante en las mismas como se ha encontrado en varios estudios. Los torques máximos ( $M_H$ ) obtenidos durante la reometría de vulcanización pueden representar un primer acercamiento al rendimiento mecánico en tensión y compresión de los materiales, es por esto y de acuerdo con los valores mostrados en la tabla 2, que puede concluirse que la adición de los residuos de cuero genera un aumento en dicho torque y por lo tanto genera un mayor grado de refuerzo en los compuestos de caucho natural.

#### 4. CONCLUSIONES

La reometría de vulcanización se emplea principalmente para la evaluación de los tiempos óptimos de vulcanización y para establecer el tiempo de inducción o el tiempo transcurrido antes de que comience la reacción de vulcanización, sin embargo, se encontró una relación directa del torque mínimo obtenido en la reometría de vulcanización y el comportamiento de fluidez de los materiales en el molde tipo "X".

De acuerdo a los resultados obtenidos en el molde de fluidez tipo "X" la mezcla que logró la mayor fluidez fue la formulada como grado inyección, seguida por la mezcla grado extrusión y finalmente la mezcla grado compresión. Las mezclas caucho cuero tienen un comportamiento intermedio entre una formulación grado compresión y una formulación grado inyección.

Bajos contenidos de residuos de cuero (20phr) pueden generar una disminución en el comportamiento viscoso del caucho natural, pero cuando se emplean altas proporciones de residuos de cuero (40phr), la componente viscosa del material vuelve a aumentar. Este efecto puede ser visualizado en las reometrías de vulcanización y en las reometrías oscilatorias.

#### BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. V. Ribeiro, S. Y. Yuan, and M. R. Morelli, "Effect of chemically treated leather shaving addition on characteristics and microstructure of OPC mortars," *Mater. Res.*, vol. 15, pp. 136–143, 2012.
- [2] S. Swarnalatha, T. Srinivasulu, M. Srimurali, and G. Sekaran, "Safe disposal of toxic chrome buffing dust generated from leather industries," *Hazard. Mater.*, vol. 150, pp. 290–299, 2008.
- [3] M. J. Ferreira, M. F. Almeida, and T. Pinto, "Influence of temperature and holding time on hexavalent chromium formation during leather combustion," *J. Soc. leather Technol. Chem.*, vol. 83, pp. 135–138, 1999.
- [4] M. B. y A. Marcilla, "Tema 6. moldeo por compresión 1.," *Tecnol. Polim.*, pp. 234–250, 2004.
- [5] S. M. Velásquez and D. H. Giraldo, "Caracterización y evaluación del tiempo de vulcanización de caucho natural colombiano obtenido de tres variedades clonales de hevea brasiliensis," *Ing. y Compet.*, vol. 233, no. 2, pp. 225–233, 2014.
- [6] H. L. Paul, A. P. M. Antunes, A. D. Covington, P. Evans, and P. S. Philips, "Bangladeshi leather industry: An overview of recent sustainable developments," in *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2013, vol. 97, no. 1, pp. 25–32.
- [7] M. R. Ruiz, P. L. S. Cabreira, E. R. Budenberg, E. A. P. dos Reis, F. S. Bellucci, and A. E. Job, "Chemical evaluation of composites natural rubber/carbon black/leather tannery projected to antistatic flooring," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 27, Jul. 2016.
- [8] N. G. García et al., "Natural rubber/leather waste composite foam: A new eco-friendly material and recycling approach," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 11, p. n/a–n/a, Nov. 2014.
- [9] N. Cardona, S. Velásquez, and D. Giraldo, "Characterization of Leather Wastes from Chrome Tanning and its Effect as Filler on the Rheometric Properties of Natural Rubber Compounds," *J. Polym. Environ.*, 2016.
- [10] R. H. Schuster, "Compounding and Mixing for High Performance Rubber Content of the Seminar Introduction Manufacturing of Elastomers

Compounding," *Semin. en Simp. Int. Mezclado del Caucho y Tecnología del Latex*, 2016.

- [11] W. Yepes, N. Vásquez, S. Velásquez, and C. Abril, "Revisión - Caracterización de compuestos de caucho con residuos de cuero posindustrial Review - Characterization of rubber compounds with post-industrial leather waste," vol. 15, no. 2, pp. 13–25, 2017.
- [12] K. Ravichandran and N. Natchimuthu, "Natural rubber: leather composites," *Polimeros*, vol. 15, no. 2, pp. 102–108, 2005.
- [13] K. Ravichandran and N. Natchimuthu, "Vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber-scrap rubber compositions filled with leather particles," *Polym. Int.*, vol. 54, no. 3, pp. 553–559, 2005.
- [14] M. R. Ruiz, E. R. Budenberg, G. P. Da Cunha, F. S. Bellucci, H. N. Da Cunha, and A. E. Job, "An innovative material based on natural rubber and leather tannery waste to be applied as antistatic flooring," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 3, pp. 1–11, 2015.
- [15] M. J. Ferreira, F. Freitas, and M. F. Almeida, "The Effect of Leather Fibers on the Properties of Rubber-Leather Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 24, pp. 2801–2817, 2010.
- [16] Struktol, "Manual del Caucho," p. 132, 2014.
- [17] T. G. M. J. F. L. F. Osswald, *Ciencia de Polímeros para Ingenieros*. 2010.
- [18] ASTM, "Standard Test Methods for Rubber - Evaluation of IR ( Isoprene Rubber ) 1," *Astm*, vol. i, no. Reapproved 2001, pp. 1–6, 2015.
- [19] J. Wootthikanokkhan and P. Tunjongnawin, "Investigation of the effect of mixing schemes on cross-link distribution and tensile properties of natural-acrylic rubber blends," *Polym. Test.*, vol. 52, no. 2, pp. 305–312, 2002.
- [20] S. Relax-, U. Oscillating, D. Cure, U. Rotorless, C. Meters, and V. Ovens, "Standard Practice for Rubber - Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized-D3182," *Astm*, vol. 7, no. Reapproved 2012, pp. 1–7, 2013.
- [21] ASTM D5289, "Rubber Property - Vulcanization Using Rotorless Cure," *Astm*, pp. 1–9, 2015.

#### AGRADECIMIENTOS

El presente estudio ha sido desarrollado al amparo del Convenio de Colaboración P15111 entre el Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín (ITM), el Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA) y la Universidad de Antioquia (UdeA).