

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE  
MATRIZ DE PVC Y VIRUTAS DE “WET-BLUE” PROVENIENTES  
DE LA ETAPA DE REBAJADO EN EL PROCESO DE CURTICIÓN**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO  
QUÍMICO**

**JOSÉ LUIS NAVAS VÁSCONEZ**  
Joseluis1090@hotmail.com

**DIRECTOR: ING. MIGUEL FERNANDO ALDÁS CARRASCO MSc.**  
miguel.aldas@epn.edu.ec

**Quito, Noviembre 2016**

Escuela Politécnica Nacional (2016)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, José Luis Navas Vásconez, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

José Luis Navas Vásconez

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por el Sr. José Luis Navas Vásquez, bajo mi supervisión.

---

Miguel Fernando Aldás Carrasco  
**DIRECTOR DE PROYECTO**

## **AUSPICIO**

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIMI-14-15 “Reciclaje de virutas provenientes de las etapas de lijado y rebajado del proceso de curtición del cuero” que se ejecuta en el Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por la vida que me ha brindado, por la fuerza y las bendiciones que ha derramado sobre mí para poder culminar este camino lleno de pruebas.

A Graciela, mi madre, por las enseñanzas que con amor me ha impartido a lo largo de mi vida, sin duda alguna a la que más debo y la que más me ha soportado. A José, mi padre, por todo el apoyo que me ha brindado, por el esfuerzo que ha hecho desde la distancia para que yo pueda terminar esta fase de mi vida. A Víctor, mi hermano, por ser el ejemplo a seguir, por toda la fuerza y valentía que sin darse cuenta me ha enseñado a tener. A Daniela, mi hermanita, mi razón de ser, por ser mi motivación para nunca rendirme cuando quería desmayar, por sus ocurrencias que cada fin de semana se convertían en mi alegría, en ese impulso para regresar y seguir adelante.

A Miguel Aldás, mi director, por la confianza que me tuvo desde el primer día incluso sin conocerme, por convertirse siempre y cada momento en un amigo en este largo camino, por los consejos y jaladas de oreja, muchas gracias colega.

A Francisco Quiroz, por permitirme pertenecer a su grupo de trabajo en este proyecto, gracias por la confianza.

A Juan (Pks), por ser ese amigo incondicional, ese hermano que me ayudó siempre y que me acompañó en todas las locuras. Siempre voy a recordar las condiciones y el lugar poco convencionales del comienzo de nuestra amistad y que sin duda crearon un vínculo único y permanente. A Maury (El loco), por el aguante y el acolite, por no perder la paciencia cuando te pedía ayuda, eres un maldito genio, vales demasiado amigo mío, vas a llegar muy lejos. A Raúl (Gordo), por las chumas a escondidas de tus novias en el cuchito detrás de tu casa y las salidas al Bungalow, sin duda alguna esas experiencias son las que crearon la amistad que hoy nos une a todos, gracias por todo mi pez. A Lucy (Cachetona), por ser siempre única y escandalosa a cada momento, por reírte hasta de lo que no tenía gracia, por acompañarme y nunca abandonarme. A Ale,

por las amanecidas “estudiando”, es decir por todas las historias y canciones que escuchamos mientras dejábamos en los cuadernos solo el enunciado. A Fabricio (anguila), porque a pesar de que es la persona que más me ha sacado de mis casillas sin duda alguna es un amigo incondicional sin duda alguna un hermano más en el cual confío plenamente.

A todos mis amigos, Carlos (Abuelo), Diego (DJ), Denisse, Jenny (Tiang), Ily (Chilly), Daya, Herman (Enano), Francisco (Pancho), Gina (Amiwi), Daniel (Sheen), Diego (Barti), Daniel (Nelo), Alex (Wala), Andrés (Champi), Gonzalo (Chalo), Miguel (Micky), con los cuales formamos esos grupos de amigos únicos, MalaCopa y Horny Pigs, y que a lo largo de la carrera hemos compartido sin duda alguna muchas experiencias buenas y malas, llantos y alegrías, triunfos y decepciones, fiestas y amanecidas. A cada uno, muchas gracias porque se han convertido en una parte muy especial de mi vida y porque sin ustedes simplemente este camino no hubiese sido tan llevadero; gracias por las chumas de uno, dos y hasta tres días. A mis amigos MalaCopa no me queda más que decirles que aunque nunca ganamos un campeonato, la gloria fuera de las canchas siempre fue nuestra, siempre fuimos un equipo de cero talento pero 100% corazón, dejamos todo en las canchas, algunos hasta su descendencia

A mis amigos y compañeros del CIAP. A Liz, por el acolite y estar siempre pendiente de las celebraciones. A Ivancito, porque sin el sin duda aún seguiría haciendo la tesis. A Yadi, por aprender a compartir conmigo su espacio. A Don Pato, porque su ayuda siempre fue inmediata y con mejor predisposición. A todos los compañeros tesisistas, compañeros en dolor en las labores de tesis y en alegría en las reuniones del departamento.

Finalmente, a Estefy por aparecer en mi vida en el mejor momento y darme ese ánimo día a día para que culmine este proyecto. Gracias por brindarme tu amor de manera única e incondicional, por permanecer firme a mi lado y compartir mis sueños y metas, sin duda alguna eres la compañera que quiero para mi vida, tu me cambiaste la vida, siempre serás mi persona favorita, mi último amor.

## DEDICATORIA

*A mis Padres, Graciela y José.*

*A mis hermanos, Víctor y Daniela.*

*Al amor de mi vida, Estefy.*



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
<b>RESUMEN</b>	ix
<b>INTRODUCCIÓN</b>	xi
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	1
1.1. Proceso de curtición del cuero	1
1.2. Materiales compuestos	9
1.2.1. Generalidades	9
1.2.2. Materiales Compuestos de Matriz Polimérica	10
1.2.3. Propiedades Mecánicas	20
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	25
2.1. Caracterización de las virutas de <i>wet-blue</i> provenientes de la etapa de rebajado en el proceso de curtición	27
2.1.1. Determinación de la distribución de tamaños de partículas	28
2.1.2. Determinación de la densidad aparente	29
2.1.3. Determinación del pH en agua	29
2.1.4. Determinación de la toxicidad (análisis TCLP)	30
2.1.5. Análisis termogravimétrico TGA	30
2.2. Establecimiento de las condiciones de operación en el molino de rodillos lisos para el proceso de mezcla	30
2.2.1. Acondicionamiento de las virutas de <i>Wet-Blue</i> para su incorporación a la matriz de pvc	31
2.2.2. Formulación del material compuesto	33
2.2.3. Estudio del proceso de mezcla en el molino de rodillos lisos para definir las condiciones de operación.	34
2.3. Estudio de la influencia del tamaño y contenido de viruta en las propiedades del material compuesto	34
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	37
3.1. Caracterización de las virutas de <i>wet-blue</i> provenientes de la etapa de rebajado en el proceso de curtición.	37
3.1.1. Distribución de tamaños de partícula	37
3.1.2. Densidad aparente	39
3.1.3. pH en agua	40
3.1.4. Análisis de toxicidad – TCLP	41
3.1.5. Análisis termogravimétrico – TGA	44

3.2. Establecimiento de las condiciones de operación en el molino de rodillos lisos para el proceso de mezcla.	46
3.3. Estudio de la influencia del tamaño de partícula y contenido de viruta en las propiedades del material compuesto.	49
3.3.1. Resistencia a la tracción y elongación a la rotura	49
3.3.2. Resistencia al desgarre	57
3.3.3. Resistencia a la abrasión	60
3.3.4. Resistencia a la flexión continuada	63
3.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	64
3.3.6. Comparación de las propiedades mecánicas con trabajos anteriores	67
<b>4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>72</b>
4.1. Conclusiones	72
4.2. Recomendaciones	73
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>82</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
<b>Tabla 1.1.</b>	Residuos sólidos generados en la industria de curtiembre	7
<b>Tabla 1.2.</b>	Métodos de gerenciamiento de residuos sólidos de la industria de curtiembre	8
<b>Tabla 1.3.</b>	Formulaciones recomendadas para el cuero artificial	16
<b>Tabla 2.1.</b>	Muestreo de VWB realizado en cada curtiembre	27
<b>Tabla 2.2.</b>	Condiciones para el teñido de una cantidad “m” de VWB	32
<b>Tabla 2.3.</b>	Condiciones para el teñido de 300 g de VWB	32
<b>Tabla 2.4.</b>	Formulación de la matriz de PVC	33
<b>Tabla 2.5.</b>	Formulación para 100 g de material compuesto	33
<b>Tabla 3.1.</b>	Resultados de la densidad aparente en (kg/m <sup>3</sup> ) para distintos tamaños de partícula de las VWB	39
<b>Tabla 3.2.</b>	Resultados de la determinación de pH en agua de las VWB	40
<b>Tabla 3.3.</b>	Resultados de la concentración de metales en el lixiviado para las VWB	42
<b>Tabla 3.4.</b>	Resultado de concentración de metales en el lixiviado para el material compuesto al 40 % en peso	43
<b>Tabla 3.5.</b>	Análisis de varianza para la resistencia a la tracción (condiciones de operación)	48
<b>Tabla 3.6.</b>	Análisis de varianza para la resistencia a la tracción del material compuesto	52
<b>Tabla 3.7.</b>	Análisis de varianza para la elongación a la rotura del material compuesto	53
<b>Tabla 3.8.</b>	Análisis de varianza para la resistencia al desgarre del material compuesto	58
<b>Tabla 3.9.</b>	Análisis de varianza para la resistencia a la abrasión del material compuesto	61

<b>Tabla AII. 1.</b>	Datos de producción mensual de pieles en las empresas curtidoras encuestadas	84
<b>Tabla AVI. 1.</b>	Resultados de resistencia a la tracción para una temperatura de 140 °C	89
<b>Tabla AVI. 2.</b>	Resultados de resistencia a la tracción para una temperatura de 150 °C	90
<b>Tabla AVI. 3.</b>	Resultados de resistencia a la tracción para una temperatura de 160 °C	91
<b>Tabla AVI. 4.</b>	Resultados de resistencia a la tracción para una temperatura de 170 °C	92
<b>Tabla AVII. 1.</b>	Resultados de resistencia a la tracción (MPa) y elongación a la rotura (%) para el material compuesto formulado con VWB entre los 300 y 600 $\mu\text{m}$	93
<b>Tabla AVII. 2.</b>	Resultados de resistencia a la tracción (MPa) y elongación a la rotura (%) para el material compuesto formulado con VWB menores a 300 $\mu\text{m}$	94
<b>Tabla AVII. 3.</b>	Resultados de resistencia al desgarre (N) para el material compuesto formulado con VWB entre los 300 y 600 $\mu\text{m}$	95
<b>Tabla AVII. 4.</b>	Resultados de resistencia al desgarre (N) para el material compuesto formulado con VWB menores a 300 $\mu\text{m}$	96
<b>Tabla AVII. 5.</b>	Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 20 % con VWB entre los 300 y 600 $\mu\text{m}$	97
<b>Tabla AVII. 6.</b>	Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 30 % con VWB entre los 300 y 600 $\mu\text{m}$	97
<b>Tabla AVII. 7.</b>	Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 40 % con VWB entre los 300 y 600 $\mu\text{m}$	98
<b>Tabla AVII. 8.</b>	Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 20 % con VWB menores a 300 $\mu\text{m}$	98
<b>Tabla AVII. 9.</b>	Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 30 % con VWB menores a 300 $\mu\text{m}$	99
<b>Tabla AVII. 10.</b>	Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 40 % con VWB menores a 300 $\mu\text{m}$	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
<b>Figura 1.1.</b>	Estructura histológica de la piel	1
<b>Figura 1.2.</b>	Corte de media piel u hoja	2
<b>Figura 1.3.</b>	Esquema del proceso de producción de cuero	6
<b>Figura 1.4.</b>	Generación de residuos sólidos en una curtiembre (kg/t <sub>phs</sub> )	7
<b>Figura 1.5.</b>	Configuración básica de un material compuesto	10
<b>Figura 1.6.</b>	Componentes de los materiales compuestos	11
<b>Figura 1.7.</b>	Reacción de polimerización del PVC	13
<b>Figura 1.8.</b>	a) ubicación de la probeta en la parte móvil del flexómetro Bally b) Ajuste de la probeta a la parte fija del flexómetro Bally	24
<b>Figura 1.9.</b>	Flexómetro Bally	24
<b>Figura 2.1.</b>	Esquema representativo de la estrategia experimental realizada para la obtención de un material compuesto de matriz de PVC reforzado con VWB	26
<b>Figura 2.2.</b>	Proceso de homogeneización y cuarteo de las VWB	28
<b>Figura 2.3.</b>	Montaje del equipo para la determinación de la densidad aparente de las VWB	29
<b>Figura 2.4.</b>	Montaje de equipos para el teñido de las VWB	31
<b>Figura 3.1.</b>	Distribución de tamaños de partícula de las VWB sin molienda	37
<b>Figura 3.2.</b>	Distribución de tamaños de partícula de las VWB luego del proceso de molienda	38
<b>Figura 3.3.</b>	Análisis termogravimétrico de las VWB	45
<b>Figura 3.4.</b>	Resistencia a la tracción respecto a la velocidad de rotación para distintos valores de temperatura	46
<b>Figura 3.5.</b>	Gráfica de interacción para la resistencia a la tracción	48
<b>Figura 3.6.</b>	Resistencia a la tracción respecto al contenido de VWB para	50

	los distintos tamaños de partícula	
<b>Figura 3.7.</b>	Elongación a la rotura respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula	50
<b>Figura 3.8.</b>	Gráfica de medias para la resistencia a la tracción a) respecto al contenido de VWB b) respecto al tamaño de partícula	54
<b>Figura 3.9.</b>	Gráfica de medias para la elongación a la rotura a) respecto al contenido de VWB b) respecto al tamaño de partícula	55
<b>Figura 3.10.</b>	Gráfica de interacciones para la resistencia a la tracción respecto tamaño y al contenido de las VWB	55
<b>Figura 3.11.</b>	Gráfica de interacciones para la elongación a la rotura respecto tamaño y al contenido de las VWB	56
<b>Figura 3.12.</b>	Máxima carga al desgarre respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula	57
<b>Figura 3.13.</b>	Gráfica de medias para la resistencia al desgarre respecto al a) tamaño de partícula b) contenido de VWB	59
<b>Figura 3.14.</b>	Pérdida de peso por abrasión respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula	60
<b>Figura 3.15.</b>	Gráfica de medias para la resistencia a la abrasión respecto al a) tamaño de partícula b) contenido de VWB	62
<b>Figura 3.16.</b>	Número de flexiones continuadas a la rotura respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula	64
<b>Figura 3.17.</b>	SEM para el material compuesto formulado con el 20 % de VWB de tamaño < 300 $\mu\text{m}$	65
<b>Figura 3.18.</b>	SEM para el material compuesto formulado con el 30 % de VWB de tamaño < 300 $\mu\text{m}$	65
<b>Figura 3.19.</b>	SEM para el material compuesto formulado con el 40 % de VWB de tamaño < 300 $\mu\text{m}$	66
<b>Figura 3.20.</b>	Comparación de resultados con otras investigaciones para la resistencia a la tracción respecto al contenido de VWB	68
<b>Figura 3.21.</b>	Comparación de resultados con otras investigaciones para la elongación a la rotura respecto al contenido de VWB	69
<b>Figura 3.22.</b>	Comparación de resultados con otras investigaciones para la resistencia al desgarre respecto al contenido de VWB	70

<b>Figura AIII.1.</b>	Molino de rodillos lisos	85
<b>Figura AIV.1.</b>	Probeta rectangular o tipo cinta según la norma ASTM D882-12	86
<b>Figura AIV.2.</b>	Probeta para ensayo de desgarre según la norma ASTM D1004-13	87

**ÍNDICE DE ANEXOS**

	<b>PÁGINA</b>
<b>ANEXO I</b>	
Modelo de encuesta realizada en las curtiembres	85
<b>ANEXO II</b>	
Ejemplo de cálculo para la toma de muestras en las curtiembres	86
<b>ANEXO III</b>	
Diagrama del molino de rodillos	87
<b>ANEXO IV</b>	
Diagramas de las probetas utilizadas para las pruebas mecánicas	88
<b>ANEXO V</b>	
Resultados del análisis de toxicidad TCLP	89
<b>ANEXO VI</b>	
Resultados de resistencia a la tracción para la selección de las condiciones de operación	90
<b>ANEXO VII</b>	
Resultados de las pruebas mecánicas realizadas al material compuesto	94

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue reciclar las virutas de “*Wet-Blue*” (VWB), generadas en las curtiembres en la etapa de rebajado, mediante la incorporación de las mismas como material de refuerzo en un material compuesto de matriz de PVC. Para esto fue necesario partir de una caracterización de los residuos, para lo que se realizó un muestreo en las diferentes empresas con el fin de tener una muestra representativa. La caracterización se hizo con base en la distribución de tamaños de partícula, la densidad aparente, el pH en agua, un análisis TCLP para analizar su toxicidad en el proceso de lixiviación y de un análisis termogravimétrico (TGA).

Para el procesamiento del material compuesto fue necesario definir las condiciones de operación en el molino de rodillos lisos. Las variables que se analizaron fueron la velocidad de rotación de los rodillos así como la temperatura adecuada de procesamiento. La velocidad de rotación determinada fue 15 RPM, mientras que la temperatura de procesamiento correspondió a los 170 °C.

Se formularon materiales compuestos al 20, 30 y 40 % en peso de virutas de *Wet-Blue* para dos tamaños de partícula: entre 300 y 600  $\mu\text{m}$  además de las partículas menores a 300  $\mu\text{m}$ . Los materiales compuestos obtenidos fueron sometidos a pruebas mecánicas para determinar su resistencia a diferentes esfuerzos, estas pruebas fueron: tracción, elongación a la rotura, abrasión, desgarre y flexión continuada. Además se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM).

Mediante los resultados de las diferentes pruebas mecánicas se logró concluir que el tamaño de partícula sí influye en las propiedades del material compuesto. Es así que, mientras menor fue el tamaño de las VWB las propiedades evaluadas alcanzaron valores mayores, a excepción de las pruebas de resistencia a la tracción y resistencia al desgarre, en las cuales los mejores resultados fueron obtenidos para las partículas comprendidas entre los 300 – 600  $\mu\text{m}$ . Además se logró mejorar la resistencia al número de flexiones continuada que puede soportar el material antes de que esté presente una rotura respecto a los resultados

obtenidos en el trabajo realizado por Posso (2004), en el cual el número máximo de flexiones soportadas por el material antes de su rotura correspondió a 6 500.

En este trabajo, el número máximo de flexiones se obtuvo con el material elaborado al 20 % de VWB el cual soportó 50 000 flexiones antes de presentar una falla, mientras que el material que soportó el menor número de flexiones fue el elaborado al 40 % de VWB cuyo valor reportado fue de 12 000 flexiones antes de presentar una rotura.

Los materiales compuestos obtenidos presentan diferentes características en el rango de porcentajes evaluados. Un material altamente flexible se consiguió con una composición al 20 %, mientras que un material más rígido se consigue cuando el material contiene un 40 % de virutas de *Wet-Blue* para ambos tamaños de partícula estudiados. Para fines del proyecto, donde se buscaba un material que pueda ser un sustituto del cuero sintético, el material obtenido con la formulación al 30 % es el más adecuado por las propiedades que presenta al tacto así como visualmente.

Además mediante el análisis de lixiviados (TCLP), se pudo confirmar que el material compuesto no representa un peligro respecto a la presencia de cromo en el mismo, sino que más bien, la matriz de PVC actúa como un encapsulante para dicho contaminante presente en las VWB. Los valores para todos los metales presentes en este análisis para el material compuesto estuvieron por debajo de los límites aceptados en la Ordenanza Metropolitana N° 404. Cabe mencionar que en el análisis TCLP realizado a las VWB por sí solas, los niveles de los contaminantes presentes también estuvieron por debajo del límite permisible según la ordenanza mencionada, aunque con valores más elevados respecto al material compuesto.

## INTRODUCCIÓN

En la industria de la curtiembre, el principal objetivo es transformar mediante procesos químicos y mecánicos las pieles del ganado en una amplia gama de productos estables para satisfacer diversas necesidades. Esta industria usa como materia prima las pieles que generalmente son desechos de las fábricas dedicadas a la producción de carne y sus derivados. De no ser así, dichas pieles se depositarían en botaderos, rellenos sanitarios, o a su vez serían incineradas (Ministerio del Ambiente, 2012, p. 127).

En la actualidad, la producción de cuero y calzado en Ecuador es una actividad en constante crecimiento. Es así que en el año 2008 solo se tenían 600 productores y para el año 2013 esta cifra ascendió hasta los 4 500. Dentro del sector dedicado a la curtiembre, las provincias con mayor producción se encuentran en la Sierra Ecuatoriana, principalmente en las provincias de Tungurahua, Imbabura, Azuay y Cotopaxi; y según datos de la Asociación Nacional de Curtidores del Ecuador (ANCE), la provincia del Tungurahua cuenta con el 75,6 % del total de la producción (FLACSO-MIPRO, 2011, p. 3; Villavicencio, 2013, p. 8).

El constante crecimiento de este sector curtidor implica beneficios en lo que respecta al crecimiento económico del país, pero también se debe tener en cuenta el alto impacto ambiental que genera debido a los malos olores, desechos orgánicos y el alto consumo de agua que se encuentra ligada a sus procesos (Ozgunay, Colak, Mutlu y Akyuz, 2007, p. 867).

Los desechos sólidos corresponden por sí solos un enorme problema. Es así que, según datos de diferentes investigaciones, por cada tonelada de piel salada procesada en una curtiembre, se obtienen solo 200 kg de cuero mientras que el resto se convierte en residuos, de los cuales más del 50 % son considerados como potencialmente peligrosos por la presencia de cromo. Del total de los residuos sólidos generados en el proceso, el 25 % lo conforman las virutas de cromo o también llamadas virutas de "*Wet-Blue*", que resultan de la etapa de

rebajado que se realiza al cuero para calibrarlo a un determinado espesor según el uso final que se le quiera dar a este (Elias, 2012, p.194; Ravichandran y Natchimuthu, 2005, p. 102; Schneider, Flores, Retamar, Orué, Belis y Lacoste, 2012, p. 4).

La generación de virutas de *Wet-Blue* como un residuo de las curtiembres es prácticamente inevitable. Por esta razón se han investigado opciones para poder aprovecharlas en lugar de desecharlas. Algunas alternativas son: la recuperación del cromo y del colágeno mediante un proceso de hidrólisis, la incineración para aprovechar sus cenizas como cargas en formulaciones de cemento, cerámicas y mezclas de asfalto; la obtención de carbón activado, la fabricación de tableros de cuero, entre otras (Sundar, Raghavarao, Muralidharan y Mandal, 2011, p. 2049).

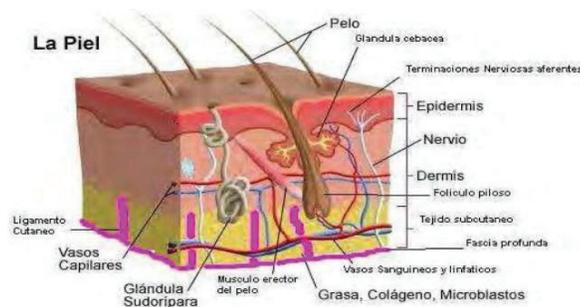
El desarrollo de materiales compuestos reforzados con partículas provenientes de fuentes naturales ya sean animales o vegetales, ha tenido un avance significativo en las últimas décadas, convirtiéndose en una alternativa adicional para el aprovechamiento de estos residuos industriales. En este aspecto, la extrusión se ha convertido en una opción de procesamiento para la obtención de materiales compuestos de matriz de PVC reforzado con virutas de *Wet-Blue*. Sin embargo, las opciones de procesamiento disponibles son muy diversas. En este proyecto en particular se simulará el método de calandrado mediante el uso de un molino de rodillos lisos calefactados (De Almeida, Bonse, Ambrósio y Bettini, 2011, p. 163; Madera-Santana, Torres y Lucero, 1998, p. 432).

En definitiva, el presente proyecto pretende reciclar las virutas de *Wet-Blue* producidas en la etapa de rebajado del cuero en las curtiembres; de esta manera brindar un valor agregado a este residuo mediante la elaboración de un material compuesto de matriz vinílica al ser utilizado como material de refuerzo en el mismo. Por otro lado, y aunque no es objetivo del proyecto, se logrará mitigar la contaminación al suelo que estas generan al ser depositadas en vertederos, o a su vez el mal uso que hacen ciertos campesinos al emplearlo como abono para sus tierras. Dicho material compuesto podrá ser utilizado en varios sectores industriales para la elaboración de productos y materiales totalmente funcionales.

# 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. PROCESO DE CURTICIÓN DEL CUERO

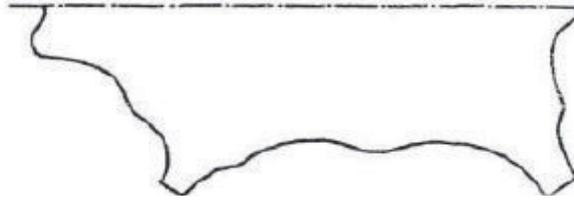
La curtición del cuero consiste en convertir mediante procesos químicos y mecánicos la piel cruda de un animal en un material estable, que puede ser utilizado en la fabricación de una amplia gama de productos con propiedades como: resistencia al agua, resistencia a la temperatura, estabilidad, elasticidad, permeabilidad, etc. La etapa fundamental del proceso es el curtido, pues en esta el cuero adquiere estabilidad y su carácter esencial. La Figura 1.1 muestra un esquema de la estructura histológica de la piel (Black, Canova, Rydin, Scalet, Roudier y Sancho, 2013, p. 1).



**Figura 1.1.** Estructura histológica de la piel  
(Índigo Química, 2013, p.2)

La piel está constituida por varias capas. La epidermis, que es eliminada durante el proceso de pelambre o embadurnado, es la capa más exterior y representa alrededor del 1 % del total de la piel. La dermis o corium, que es la parte aprovechable para la elaboración del cuero, constituye aproximadamente el 84 % del volumen total de la piel. El tejido subcutáneo, corresponde cerca del 15 % del grosor de la piel (Índigo Química, 2013, p. 2).

En la mayoría de curtiembres artesanales, las pieles no suelen procesarse enteras, sino que más bien son comúnmente utilizadas en media piel u hoja, que es el resultado de realizar un corte de la misma a través del espinazo como se puede observar en la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Corte de media piel u hoja  
(Villagrán, Cuello y Vera, 2012, p.5)

Los procesos que se llevan a cabo en una curtiduría se pueden dividir en cuatro principales: preservación de las pieles (curado), operaciones ribera, operaciones de curtido y operaciones de post-curtido (Ministerio del Medio Ambiente y Bosques del Gobierno de la India, 2010, pp. 36, 37).

- **Preservación de las pieles (Curado):** por lo general, las pieles contienen un 65 % de agua y alrededor del 30 al 35 % de proteínas y grasa. Debido a la alta cantidad de humedad, la piel se puede degradar por acción bacteriana. Para que esto no suceda, la humedad debe ser llevada a un valor menor al 30 % mediante un proceso de deshidratación (curado). El curado generalmente se lo realiza mediante la aplicación de sal común (cloruro de sodio) en las pieles (Ministerio del Medio Ambiente y Bosques del Gobierno de la India, 2010, p. 38).

- **Ribera:** en esta fase se realiza la hidratación de las pieles, la eliminación del pelo y la endodermis, un aumento del espacio interfibrilar así como la eliminación de impurezas. Las operaciones de ribera corresponden al remojo, pelambre y encalado, descarnado, dividido, desencalado, purga enzimática y piquelado (Lillo, Provencio y de Nava, 2004, p. 5).

- Remojo: sirve para eliminar la sal utilizada durante el curado, rehidratar las pieles y deshacerse de los contaminantes tales como estiércol, sangre, tierra, etc. (Ministerio del Medio Ambiente y Bosques del Gobierno de la India, 2010, p. 38).

- Pelambre y encalado: el objetivo en esta etapa es hinchar la piel y retirar el pelo de la misma mediante el uso de una solución de sulfuro de sodio

( $\text{Na}_2\text{S}$ ) y cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Además se logra un desdoblamiento de las fibras para facilitar el posterior curtido (Aragón y Álzate, 2004, p. 15; Germillac, 2007, p. 6).

- Descarnado: en esta etapa se realiza una remoción de la grasa, tejidos musculares y subcutáneos adheridos a la piel mediante el uso de máquinas provistas de cuchillas (Aragón y Álzate, 2004, pp. 15, 16).

- Dividido: en esta etapa la piel es dividida en dos capas: la flor y el descarne, esta última puede ser usada para la fabricación de cuero gamuzado, mientras que la flor siempre mantiene una calidad elevada gracias a la presencia de los bulbos pelíferos que brindan un valor agregado al producto terminado (Aragón y Álzate, 2004, pp. 15, 16; Germillac, 2007, p. 6; Italian Leather Group, 2012).

- Desencalado: sirve para reducir la alcalinidad y eliminar los residuos de cal y sulfuro de sodio para potenciar la posterior actividad enzimática en la etapa de rendido. El pH, que presenta valores entre 12 y 12,5 hasta antes del desencalado, se ajusta a valores entre 8 y 8,5. Las sustancias desencalantes más utilizadas son el sulfato y el cloruro de amonio para el cuero suave y el cuero duro respectivamente (Aragón y Álzate, 2004, p. 16; Ministerio del Medio Ambiente y Bosques del Gobierno de la India, 2010, p. 39).

- Purga enzimática o rendido: es un proceso de proteólisis enzimática cuyo objetivo es la eliminación de las proteínas no estructuradas que pueden ser fácilmente degradadas. Este proceso, además limpia la flor mientras le confiere mayor flexibilidad y finura a la misma (Covington, 2011, p. 166; Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, p. 16; Germillac, 2007, p. 6; Lillo, Provencio y de Nava, 2004, p. 38).

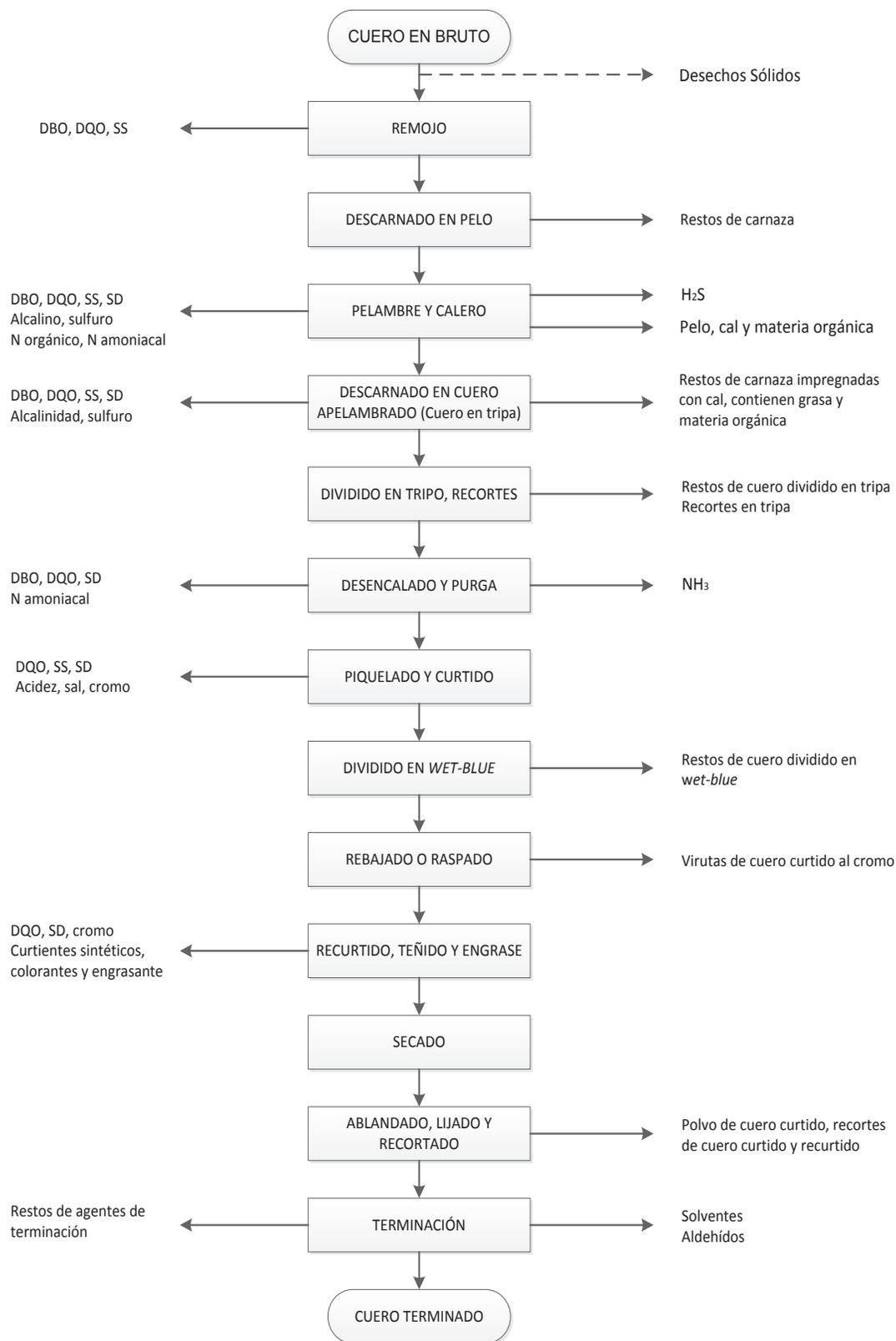
- Piquelado: proceso mediante el cual la piel es preparada químicamente para el proceso de curtido. Para este proceso se utilizan principalmente ácido fórmico y ácido sulfúrico que, además de ayudar a bajar el pH a valores entre 1,8 y 3,5, brindan un aporte de protones que se enlazan con el grupo carboxílico formando lugares activos para la fijación del cromo (Fundación

Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, p. 16; Germillac, 2007, p. 6; Lillo, Provencio y de Nava, 2004, p. 40).

- **Curtido:** es el proceso de conversión de la materia orgánica putrescible en un material estable resistente a la putrefacción que puede darse por acción bacteriana. Mediante esta operación se brinda una serie de propiedades al cuero, como son: apariencia, olor, tacto y estabilidad hidrotermal. Para este proceso, se utilizan sales de cromo trivalentes como agentes curtientes, siendo el sulfato básico de cromo el más utilizado. El producto obtenido de esta operación es un cuero azulado el cual recibe el nombre de "*Wet-Blue*". También existen procesos de curtido vegetal con taninos (Covington, 2011, p. 195; Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, p. 16; Ministerio del Medio Ambiente y Bosques del Gobierno de la India, 2010, pp. 39, 40).
  
- **Ecurrido:** operación mecánica que utiliza una maquinaria dispuesta de filtros y mucha presión para remover el exceso de agua del *Wet-Blue* (Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, p. 17).
  
- **Rebajado:** operación que permite dar un espesor uniforme al cuero (calibre), según la aplicación que vaya a tener este. De esta etapa resulta un residuo llamado virutas de cromo, también llamadas virutas de *Wet-Blue*. La cantidad de residuos generados en este proceso puede ser controlada mediante el manejo del calibre del cuero en la etapa de dividido (Aragón y Álzate, 2004, p. 18).
  
- **Post-Curtido:** Se refiere al procesamiento húmedo que se sigue luego de la curtición primaria; en general los procesos de post-curtido se pueden separar en tres procesos que son: recurtido, teñido y engrase (Covington, 2011, pp. 348).
  - Recurtido: el objetivo del recurtido es modificar las propiedades y el rendimiento del cuero. Entre los cambios que se logran se incluyen el tacto, la estabilidad química e hidrotermal y la apariencia de la piel. Además, en este proceso se añaden ciertos curtientes sintéticos y sales de cromo con la finalidad de mejorar el posterior teñido (Covington, 2011, pp. 348).

- **Teñido:** en esta etapa se añaden tintes en solución a su vez un pigmento, para que se combinen químicamente con las fibras y así obtener el color deseado (Aragón y Álzate, 2004, p. 18; Covington, 2011, p. 348; Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, p. 17).
- **Engrase:** se aplica para evitar que la fibra se pegue cuando el cuero se seca luego de los procesos húmedos. Un efecto secundario es conferir suavidad al cuero. Además, tiene un efecto sobre la resistencia de la piel y le otorga un grado de resistencia al agua (Aragón y Álzate, 2004, p. 19; Covington, 2011, pp. 348).
- **Secado:** en esta etapa el cuero gana superficie mediante un proceso de estiramiento. Algunas de las operaciones de secado corresponden a la aplicación de aire caliente, vacío, placas calientes, etc. (Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, p. 17).
- **Lijado:** este proceso se lo realiza solo a los cueros que presentan ciertas imperfecciones con el objetivo de disimularlas de la mejor manera posible. Este proceso permite dividir a los cueros en dos categorías, los que son lijados se llaman desflorados mientras que los que no se liján son llamados plena flor, siendo estos últimos los más codiciados en el mercado (Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, p. 18).
- **Acabado:** conjunto de operaciones que sirven para mejorar ciertas propiedades del cuero, pero más enfocadas a su aspecto y durabilidad. En definitiva, consiste en aplicar sobre la superficie una serie de pigmentos, ligantes, lacas y ceras (Germillac, 2007, p. 6; Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, p. 18).

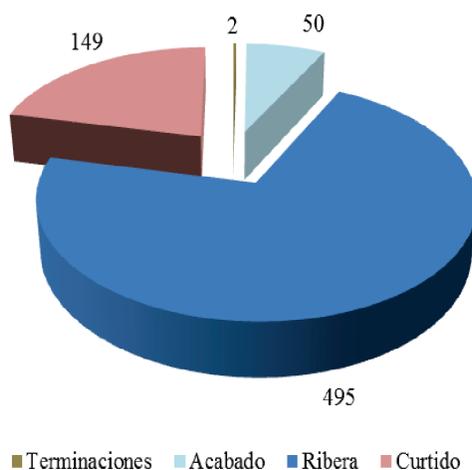
En la Figura 1.3 se muestra un esquema de las operaciones básicas llevadas a cabo comúnmente en la producción del cuero. En el diagrama no se muestran los flujos de entrada y salida de agua para cada uno de los procesos.



**Figura 1.3.** Esquema de proceso de producción de cuero (Germillac, 2007, p. 10)

- **RESIDUOS SÓLIDOS GENERADOS EN LA INDUSTRIA DE CURTIEMBRE**

La generación de residuos sólidos generados en una industria de curtiembre es sumamente alta, ya que por cada tonelada de piel salada ( $t_{phs}$ ) que ingresa, aproximadamente entre 200 y 300 kg se convierten en cuero, mientras que el resto se convierte en residuos sólidos entre los cuales se pueden diferenciar materia orgánica putrescible y residuos de piel (Aragón y Álzate, 2004, p. 22).



**Figura 1.4.** Generación de residuos sólidos en una curtiembre ( $kg/t_{phs}$ ) (Méndez, Vidal, Lorber y Márquez, 2007, p. 74)

Los residuos sólidos se clasifican en dos grupos como muestra la Tabla 1.1:

**Tabla 1.1.** Residuos sólidos generados en la industria de curtiembre

Residuos sólidos sin curtir	Residuos sólidos curtidos
Sal seca y recortes de piel en bruto	Virutas de <i>Wet-Blue</i>
Piel y lana	Lijado
Carnaza	Recortes de cuero sin terminar
Recortes de descarnado y trozos de tripa	Recortes de cuero terminado

(Germillac, 2007, p. 6).

Existen algunas alternativas para gerenciar los residuos sólidos generados en las curtiembres. En la Tabla 1.2 se puede observar un resumen de los tratamientos planteados por la Unión Internacional del Ambiente para dichos residuos.

**Tabla 1.2.** Métodos de gerenciamiento de residuos sólidos de la industria de curtiembre

Residuo	Gerenciamiento/Usó
Sal seca	<ul style="list-style-type: none"> <li>• En el piquelado después de ser disuelta en agua y clarificada o filtrada.</li> <li>• Rehusarse para la conservación de las pieles</li> </ul>
Recortes	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de cebo o gelatina</li> </ul>
Carnaza	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción de gelatina</li> <li>• Cobertura de embutidos</li> <li>• Huesos de perro</li> <li>• Compostaje</li> </ul>
Virutas de <i>Wet-Blue</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cuero reconstituido</li> <li>• Hidrólisis química</li> <li>• Tratamiento térmico</li> <li>• Tratamiento enzimático</li> <li>• Elaboración de ladrillos</li> </ul>

(Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2006, pp. 76-81).

- **Las virutas de *Wet-Blue*:** las virutas, así como los recortes de *Wet-Blue*, son utilizadas para obtener pegamento, lo mismo se puede realizar con el pulido o también conocido como lijado del cuero. Las virutas de *Wet-Blue*, incluso se han logrado transformar en fertilizantes tras un tratamiento adecuado de las mismas; aunque la mayoría de estos residuos terminan depositados en rellenos sanitarios (Kanagaraj, Velappan, Chandra Babu y Sadulla, 2006, p. 544).

Otra aplicación de este residuo es la obtención de geles, adhesivos y películas de alto peso molecular a partir de la fracción de proteína gelificable que se consigue mediante un tratamiento alcalino a las virutas de cromo. También se puede recuperar el cromo contenido en las virutas mediante incineración a su vez mediante tratamientos de oxidación con aire húmedo y peróxido (Kanagaraj et al., 2006, p. 544).

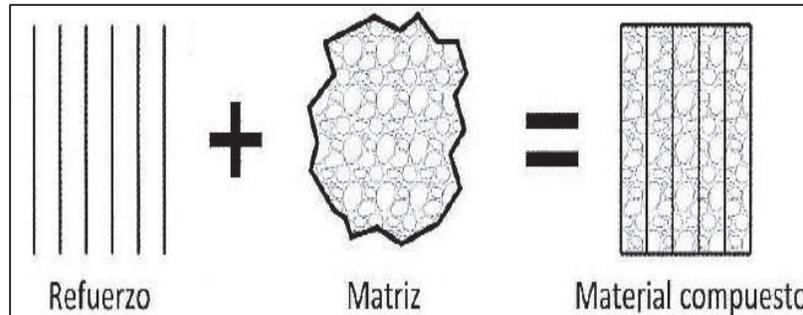
## **1.2. MATERIALES COMPUESTOS**

### **1.2.1. GENERALIDADES**

Los materiales compuestos pueden definirse como una combinación de dos o más materiales que se unen para formar uno solo. En un material compuesto existen dos fases: el refuerzo y la matriz. Estos materiales pertenecen a una familia de materiales que pueden resolver un sinfín de problemas en las diferentes industrias, facilitando la introducción de nuevas propiedades. Además, mediante el reciclaje y renovación de los recursos naturales se está abriendo una nueva dimensión en el descubrimiento de nuevos materiales (Campbell, 2010, p. 1; Nahar et al., 2013, p. 18).

En un material compuesto, el refuerzo es por lo general una fibra o un material en forma de partículas y es el que proporciona resistencia y rigidez al material, pues en la mayoría de los casos es más duro, fuerte y rígido que la matriz. Es así que la rigidez del material compuesto aumenta linealmente con el aumento del contenido de refuerzo en el mismo. Comúnmente, los materiales compuestos suelen tener bajos contenidos de refuerzo (del 30 al 50 %), debido a ciertas dificultades que se presentan en el procesamiento y a la fragilidad que adquiere el material con el aumento del mismo (Campbell, 2010, p. 1; Wilkes, Summers y Daniels, 2005, p. 254).

Cabe señalar que en un material compuesto la matriz puede ser de diferente naturaleza, Es así que se puede encontrar materiales compuestos de matriz polimérica, cerámica o metálica o incluso una combinación de estas y que dependiendo de la aplicación final del material compuesto, diferentes niveles de aditivos pueden ser incorporados en la misma. El desafío que hoy presentan los materiales compuestos, es el de encontrar las mejores condiciones de asociación refuerzo-matriz, para que de esta manera puedan brindar cada vez mejores prestaciones y servicios según el fin para el cual son fabricados (Besednjak y Dietrich, 2009, p. 15; De Almeida, Bonse, Ambrósio y Bettini, 2011, p. 165).



**Figura 1.5.** Configuración básica de un material compuesto  
(Guerrero, Dávila, Galeas; Pontón, Rosas, Sotomayor y Valdivieso, 2011, p. 50)

### 1.2.2. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Los materiales compuestos de matriz de polimérica o PMCs por sus siglas en inglés, se componen de fibras cortas o continuas unidas entre sí por una matriz de polímero. A diferencia de un material compuesto de matriz cerámica (CMC), en la que el refuerzo se usa principalmente para mejorar la tenacidad a la fractura, el refuerzo en un PMC proporciona una alta resistencia y rigidez. El PMC está diseñado para que las cargas mecánicas a las que la estructura está sometida sean soportadas por el refuerzo. La función de la matriz es principalmente unir las fibras entre sí y transferir cargas entre ellas (Eyring y Bull, 2008, p. 73).

Los materiales compuestos de matriz de polimérica se dividen en dos categorías: los plásticos reforzados y los materiales compuestos avanzados. La distinción se basa en el nivel de propiedades mecánicas (por lo general de resistencia y rigidez); sin embargo, no hay una línea inequívoca que separa los dos. Los plásticos reforzados, que son relativamente baratos, por lo general consisten en resinas de poliéster reforzadas con fibras de vidrio de baja rigidez mientras que los materiales compuestos avanzados tienen valores de resistencia y rigidez superiores y son relativamente caros (Eyring y Bull, 2008, p. 73).

En la Figura 1.6 se puede visualizar una fotografía realizada mediante microscopía electrónico de barrido (SEM) a un material compuesto de matriz polimérica, donde se pueden identificar la distribución de sus componentes.



**Figura 1.6.** Componentes de los materiales compuestos  
(Guerrero, Dávila, Galeas; Pontón, Rosas, Sotomayor y Valdivieso, 2011, p. 50)

### 1.2.2.1. La matriz polimérica

La matriz, que es la fase continua, cumple varias funciones en un material compuesto, dentro de las cuales se puede mencionar que es la encargada de sostener y englobar a los materiales de refuerzo, así como de proteger la superficie de los mismos de los daños que pueden ser causados por efectos de la abrasión. El material que se utilice como matriz en un material compuesto influye de manera directa en sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas; en el caso especial de las propiedades mecánicas, la ductilidad, la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto, entre otras, dependerán principalmente del tipo de matriz y de su compatibilidad con el refuerzo (Guerrero et al., 2011, p. 51).

Las propiedades de la matriz polimérica determinan la resistencia del material compuesto a la mayoría de los procesos degradativos que eventualmente causan fallo de la estructura. Estos procesos incluyen daños por impacto, delaminación, absorción de agua, ataque químico y altas temperaturas. Por lo tanto, la matriz suele ser el eslabón débil de la estructura de un PMC. La matriz de los PMCs puede ser clasificada según la termodependencia de sus propiedades (comportamiento y procesabilidad) como termoestable o termoplástica (Besednjak y Dietrich, 2009, p. 20; Eyring y Bull, 2008, p. 76).

### **1.2.2.2. Matriz termoestable**

Las resinas termoestables a temperatura ambiente se convierten en materiales duros y frágiles y corresponden al grupo de polímeros que no son capaces de fluir bajo el efecto del aumento de temperatura, sino que más bien dan paso a su descomposición química (Besednjak y Dietrich, 2009, p. 22).

Las resinas termoestables incluyen poliésteres, ésteres de vinilo, epoxis, fenólicos, bismaleimidas y poliamidas. Los poliésteres termoestables se utilizan comúnmente en plásticos reforzados con fibra mientras que los epóxidos constituyen la mayor parte del mercado actual para las resinas de materiales compuestos avanzados. Inicialmente, la viscosidad de estas resinas es baja; sin embargo, las resinas termoestables se someten a reacciones químicas que reticulan las cadenas del polímero y por lo tanto, toda la matriz se conecta en una red tridimensional; este proceso se denomina curado. Las resinas termoestables, debido a su estructura reticulada tridimensional, tienden a tener una alta estabilidad dimensional, resistencia a altas temperaturas y buena resistencia a los disolventes (Eyring y Bull, 2008, p. 76).

### **1.2.2.3. Matriz termoplástica**

Este tipo de matriz corresponde al grupo al grupo más importante y de mayor uso comercial de polímeros sintéticos. Además son polímeros que cuando son sometidos a un calentamiento a cierta temperatura se fluidizan, de tal manera que pueden ser moldeados con facilidad hasta obtener una determinada forma, la cual conservan al enfriarse (Besednjak y Dietrich, 2009, p. 21).

Las resinas termoplásticas, a veces llamadas plásticos de ingeniería, incluyen algunos polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliamidas (PA), policarbonatos (PC), poliuretanos (PU), poliéter éter cetona (PEEK), policloruro de vinilo (PVC), polietilen-tereftalato (PET) y ácido poliláctico (PLA) entre otros. Se componen de moléculas largas que se funden hasta convertirse en un líquido viscoso al

alcanzar la temperatura de procesamiento, típicamente entre 200 y 380 °C. Después de la formación, se enfrían para obtener un sólido amorfo, semicristalino o a su vez cristalino. A diferencia del proceso de curado de las resinas termoestables, el procesamiento de los termoplásticos es reversible, es decir que con un simple recalentando de los mismos a la temperatura de procesamiento, la resina puede tomar otra forma si se desea (Besednjak y Dietrich, 2009, p. 21; Eyring y Bull, 2008, p. 76; Guerrero et al., 2013, p. 54).

- **La matriz de PVC:** El cloruro de polivinilo (PVC), es un polímero obtenido a partir de dos materias primas esenciales, el petróleo y la sal común (NaCl). Del petróleo, en el proceso de refinación, se obtiene una fracción llamada nafta que mediante un proceso de “*cracking*” da lugar a la formación del etileno, entre otras sustancias gaseosas. En el caso de la sal, esta es sometida a una electrólisis para obtener el cloro, el cual reacciona con el etileno para formar el dicloruro de etileno (EDC); y a partir de este finalmente se obtiene el de cloruro de vinilo, monómero del PVC. Generalmente a nivel comercial, el PVC es obtenido mediante una polimerización por radicales libres, esta reacción se la puede observar en la Figura 1.7 (Berard, 2005, pp. 1-3; Wilkes et al., 2005, pp.1, 2).



**Figura 1.7.** Reacción de polimerización del PVC  
(Wilkes et al., 2005, p.1)

En el caso de los plásticos de PVC, el polímero está ligado a algunos aditivos que se adhieren en diferentes proporciones y que brindan amplia posibilidad de variación de las propiedades del material a través del manejo de la fórmula es la base de la versatilidad de la aplicación industrial del PVC; un ejemplo de esto es el contraste entre el PVC flexible en una tela de tapicería y el duro material rígido de un tubo de PVC (Titow, 2012, p. 4).

Generalmente en el procesamiento, el PVC es sometido a altas temperaturas (entre 170 y 220 °C), por lo que uno de los aditivos en su formulación corresponde

a un estabilizador térmico o sistema estabilizador, el cual es un compuesto que ayuda a evitar la degradación térmica del polímero y por ende la liberación de ácido clorhídrico (HCl), benceno y otros aromáticos que son perjudiciales tanto para las propiedades del material así como para la salud de las personas. Otro componente de una formulación de PVC corresponde a un lubricante, cuya función es principalmente contrarrestar la adherencia de la masa fundida en las superficies de los equipos calientes durante el procesamiento y reducir los efectos de fricción dentro de la masa fundida. Además existen otros aditivos que se pueden añadir según sean las propiedades que se desea tenga el material final, por ejemplo compuestos retardantes de llama, modificadores de impacto, etc. (Berard, 2005, p. 28; Titow, 2012, p. 24; Wilkes et al., 2005, pp. 98-100).

- **PVC plastificado (PVC-P):** el plastificante en este tipo de polímeros es el componente esencial, puesto que además de sus efectos sobre las propiedades del material acabado (suavidad, flexibilidad, extensibilidad, dureza) desempeña un papel importante en el procesamiento a altas temperaturas al reducir la viscosidad del fundido a la vez que proporciona una acción lubricante. La transformación del PVC-P se la puede efectuar bajo varios procesos de transformación, estos son: inyección, extrusión, soplado de láminas, calandrado, moldeo por soplado, doblado en cilindros, sinterización y prensado (Gnauck y Fründt, 2006, p. 100; Titow, 2012, p. 24; Uribe y Perilla, 2009, p. 145).

A continuación se presenta una breve descripción de los componentes principales presentes en una formulación de PVC-P.

- El polímero: según el método por el cual fue polimerizado, los tipos de PVC se clasifican de la siguiente manera: en emulsión, en suspensión y en masa. Un parámetro fundamental en la elección de un polímero PVC es el valor K (índice de viscosidad). Para aplicaciones plastificadas el valor de K debe estar en el rango entre 65 y 75, con una temperatura límite de procesamiento de 175 °C; aunque esta puede aumentar con la ayuda de estabilizadores térmicos (Engineers India Research Institute (EIRI), 2012, pp. 37,38; Gnauck y Fründt, 2006, p. 85; Titow, 2012, p. 28).

- **Plastificantes:** su función es modificar la inherente dureza del PVC para alcanzar diversos grados de flexibilidad, con el fin de obtener una variedad de productos con diferentes propiedades. En la mayoría de los casos el plastificante será un ftalato, comúnmente se usa ftalato de dioctilo (DOP); que ofrece buenas propiedades del material en todo horizonte, además es el plastificante referente si lo que se busca es comparar el efecto de otros plastificantes dentro de la matriz de PVC. El plastificante, comúnmente es adicionado en una proporción del 15 al 50 % en peso en un sistema de PVC-P, lo que corresponde a 18 – 100 phr “*parts per hundred resin*” (Daniels, 2009, p. 220; Gnauck y Fründt, 2006, p. 96; Titow, 2012, pp. 31, 32; Uribe y Perilla, 2009, p. 148).
  
- **Estabilizadores térmicos:** son sustancias que se encargan de remover los grupos cloruro inestables, prevenir la oxidación, absorber el HCl y evitar el crecimiento de la secuencia de polienos; todo, sin generar sales de ácido clorhídrico que acelerarían la degradación del material. Para materiales flexibles de PVC, los estabilizadores más utilizados son del tipo Ba/Cd, o de Ba/Cd/Zn, que normalmente son sistemas líquidos. La proporción del o los estabilizantes en una formulación de PVC puede variar entre aproximadamente 0,5 y 8 phr dependiendo de la naturaleza y el propósito de la composición, la naturaleza del propio estabilizador y el método de procesamiento (Jennings y Starnes Jr, 2005, pp. 102,103; Titow, 2012, p. 30; Wilkes et al., 2005, p.101).
  
- **Lubricantes:** el fin de los lubricantes es mejorar la procesabilidad. Existen dos tipos de lubricación: lubricación externa y lubricación interna. Los lubricantes externos son poco compatibles con el PVC mientras que los lubricantes internos son bastante compatibles con el polímero. El manejo del lubricante en la formulación del PVC es muy importante para obtener altos niveles de procesamiento (Jennings y Starnes Jr, 2005, pp. 102,103; Wilkes et al., 2005, pp.101, 102, 129-132).

Para la obtención de materiales sintéticos flexibles existe un sinnúmero de posibilidades en cuanto a la formulación de la matriz de PVC, un ejemplo de esto

se muestra en la Tabla 1.3 donde se detalla rangos para la formulación del cuero artificial. Estas composiciones pueden variar dependiendo el tipo de proceso de obtención del producto final (Titow, 2012, p. 137; Wilkes et al., 2005, p.101).

**Tabla 1.3.** Formulaciones recomendadas para el cuero artificial

<b>Componente</b>	<b>phr</b>
PVC (K:65-70)	100
Plastificante (DOP)	50 - 100
Plastificante secundario (ESO)	0 - 3
Estabilizante térmico (Ba/Zn, Ca/Zn)	1,5 – 2
Lubricante externo (Ácido Esteárico)	0,1 – 0,2
Rellenos	0 – 20

(Gachter y Muller, 2009, pp. 293-295).

#### **1.2.2.4. El refuerzo. Los materiales compuestos tipo PVC-fibras naturales**

Las fibras naturales pueden ser clasificadas dependiendo de su origen en: vegetal, animal o mineral. Las fibras vegetales incluyen a aquellas obtenidas de plantas como el cáñamo, el kenaf, el curauá, la fibra de coco, el yute, el bambú, entre otros. Las fibras animales incluyen la seda y el cuero. Las fibras minerales más conocidos son el vidrio, el boro y el asbesto (De Almeida et al., 2011, p. 164).

Algunas de las limitaciones al utilizar fibras naturales como refuerzo son las siguientes: la dificultad para mantener la homogeneización de propiedades de la fibra; la temperatura de procesamiento y la alta absorción de la humedad (De Almeida et al., 2011, p. 164; Wilkes et al., 2005, p. 203).

En lo que respecta a la degradación térmica de las fibras naturales, se recomienda una temperatura de trabajo por debajo de los 220 °C para evitar este fenómeno, e incluso la generación de compuestos orgánicos volátiles que pueden conducir a productos espumados (porosos) con propiedades mecánicas inferiores, sin mencionar que algunos de estos compuestos volátiles pueden ser perjudiciales para la salud (Wilkes et al., 2005, p. 253).

En los últimos años, se han venido desarrollando materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras naturales, obteniendo en muchos casos materiales con alto potencial, en lugar de utilizar fibras inorgánicas que son más convencionales. Algunos materiales compuestos reforzados con fibras se utilizan en una variedad de aplicaciones estructurales como: la ingeniería aeroespacial, piezas de automóviles, equipos de recreación y deportes, barcos y productos de oficina, etc. (De Almeida et al., 2011, p. 163; Nahar et al., 2013, p. 18).

La incorporación de fibras naturales en polímeros da lugar a compuestos con propiedades adecuadas sólo cuando un conjunto de factores están controlados en su fabricación (como la humedad y el tamaño de partícula) y que pueden afectar negativamente a las propiedades del material compuesto. La humedad de la fibra no debe exceder el rango de 1 a 2 %, ya que la humedad excesiva puede causar burbujas internas en los materiales compuestos y la degradación de la fibra (Wilkes et al., 2005, p. 254).

Los estudios del tamaño de partícula indican que las partículas muy pequeñas pueden quemarse durante el procesamiento, lo que lleva a la degradación de los materiales compuestos termoplásticos, por lo que en este aspecto se debe tener un manejo adecuado de las condiciones de procesamiento del material para que no sean afectadas sus propiedades finales. Además, hay que tener en cuenta que para generar una buena transferencia de la tensión durante la carga, es necesario crear una interfaz apropiada entre la matriz polimérica y las fibras (Bagherpour, 2012, pp. 133,134; De Almeida et al., 2011, p. 165; Wilkes et al., 2005, p. 254).

Como ya se mencionó, el PVC es una de las matrices termoplásticas más empleadas en la formación de materiales compuestos. Para procesar los materiales compuestos tipo PVC-fibra natural el método más comúnmente utilizado es la extrusión, aunque también se suelen utilizar la inyección y el moldeo por compresión. En todos los métodos de procesamiento se deben considerar algunas variables como son la velocidad de mezcla, tiempo, presión y temperatura, que son importantes para un correcto desempeño del material compuesto (Wilkes et al., 2005, p. 254).

La adición de fibras naturales a una matriz de PVC reduce la ductilidad de la misma, de tal manera que los materiales compuestos resultantes son más frágiles, lo que queda demostrado al analizar propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura. Dentro de las variables más importantes en la formulación de materiales compuestos tipo PVC-fibra natural y que tienen una acción directa en las propiedades mecánicas se encuentran el tamaño de fibra y la adhesión interfacial de la fibra con la matriz polimérica (Wilkes et al., 2005, pp. 254, 260).

Las fibras más pequeñas contribuyen mejores propiedades de ductilidad y resistencia, esto debido a que la superficie específica ocupada por fibras cortas en materiales compuestos con la misma fracción de peso que los materiales con fibras largas es comparativamente mayor y su distribución en la matriz es más homogénea, lo que significa que las fibras cortas tienen una mayor interacción de adhesión con el polímero que las fibras largas (Wilkes et al., 2005, p. 255).

Por otro lado, la interface entre un termoplástico no polar y las fibras naturales de naturaleza polar influye fuertemente en las propiedades mecánicas de un material compuesto, pues estas generalmente son inferiores a las que se presenta cuando se analiza el polímero por sí solo. La disminución de las propiedades es resultado de la pobre adhesión que existe entre las fibras y la matriz debido a la natural incompatibilidad de las fases, pues las fibras tienen una naturaleza hidrofílica mientras que la matriz por el contrario es hidrofóbica. Una solución para este inconveniente es modificar la superficie de las fibras naturales mediante el uso de agentes de acoplamiento o de compatibilización (Wilkes et al., 2005, p. 260).

- **Fibras de cuero:** la industria del cuero genera grandes cantidades de desechos sólidos que en su mayoría son depositados en rellenos sanitarios, de esta manera, este tipo de industrias se convierte en una de las industrias contaminantes a nivel mundial. Por lo tanto, la correcta utilización optimizada de estos residuos para convertirlos en productos finales útiles es una solución prometedora (Ministerio del Ambiente, 2012, pp. 126,127; Senthil, Vedakumari, Hemalatha, Das y Sastry, 2015, p. 181).

Algunos estudios indican que las de fibras de cuero podrían ser de gran utilidad en la producción de materiales compuestos de alto rendimiento. También se menciona que las fibras tendrían que someterse a laboriosos tratamientos previos antes de poder ser utilizados; estos tratamientos incluyen molienda y la compatibilización química (Ferreira, Almeida y Freitas, 2010, pp. 1, 2).

En los materiales compuestos de matriz polimérica que disponen de fibras de cuero como material de “refuerzo”, se hace notable una disminución de las propiedades mecánicas tanto de abrasión, resistencia a la tracción, elongación a la rotura y de resistencia a la flexión según se aumente el contenido de las fibras en la matriz. Esta disminución de las propiedades puede explicarse en parte al tamaño de las fibras y a los “huecos” que se forman en la matriz, pues tras la abrasión, tensión y estiramiento, dichos “huecos” crecen en tamaño e interactúan mutuamente, dando lugar a la desunión de material y por ende la falla del mismo. Una contribución negativa adicional para que el material compuesto falle puede provenir de la naturaleza ácida e hidrófila del cuero, lo que conduce a una mala adherencia entre el cuero y la matriz (Ferreira et al., 2010, pp. 1, 2; Ravichandran y Natchimuthu, 2005, p. 102).

Las fibras de cuero difieren de las fibras convencionales (fibras vegetales, fibras de vidrio o fibras de carbono) en sus propiedades mecánicas y físico-químicas. La estabilidad térmica y la separación uniforme de las fibras de cuero contribuyen a que estas tengan propiedades mecánicas mejoradas (Senthil et al., 2015, p. 181).

Algunas ventajas de trabajar con fibras de cuero en la elaboración de materiales compuestos son: bajo costo, baja densidad, biodegradabilidad, reciclabilidad y ventajas de procesamiento significativos; mientras que las principales limitaciones en el uso de fibras de cuero son su longitud corta, la alta absorción de humedad y la baja resistencia microbiana (Senthil et al., 2015, p. 181).

A lo largo del tiempo, varios productos han sido elaborados a nivel industrial a partir de desechos de la industria de la curtiembre, por ejemplo plantillas, llaveros, accesorios masticables para perros, etc. A su vez se ha demostrado que existe la posibilidad de preparar tableros aglomerados que tienen como refuerzo las fibras

de cuero. En este aspecto, las fibras de cuero (que son aislantes térmicos) han presentado mejores propiedades cuando se combinan con resinas epóxicas, presentando materiales compuestos con buenas prestaciones para el sector de la construcción (Senthil et al., 2015, p. 181).

### **1.2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS**

En el desarrollo de la humanidad, los materiales siempre han sido caracterizados mediante un amplio número de pruebas mecánicas que se han ido desarrollando, perfeccionando y tecnificando a lo largo del tiempo. Dichas pruebas sirven para definir las cualidades de un material y ayudan a verificar que estos sean aptos para el propósito por el cual fueron elaborados. En la actualidad existe una dependencia mutua entre los avances en el conocimiento científico y el desarrollo de los métodos de prueba, mediante el desarrollo de nuevas técnicas tecnológicas para seguir avanzando en el perfeccionamiento de programas de evaluaciones versátiles, capaces de soportar diversas operaciones industriales esenciales (Hodgkinson, 2000, p. 4).

En el caso de los materiales compuestos, los métodos de evaluación o de caracterización mecánica, son variantes de las pruebas que se han utilizado tradicionalmente para otras clases de materiales, por ejemplo, metales y plásticos elaborados que se describen en los métodos de prueba estándar y cuyo ámbito de aplicación es diversamente internacional. En los materiales compuestos, las variaciones de estado están comúnmente en órdenes moleculares o atómicas que, después de la etapa de procesamiento, poco a poco cambian hacia un estado de mayor orden. En los materiales compuestos, el proceso de reordenamiento molecular se produce generalmente en la matriz y en las interfaces fibra-matriz. Sin embargo, la fuente dominante de variación es la distribución espacial de las fibras, que pueden cambiar durante la fase de fabricación, o que puede ser cambiada deliberadamente por el fabricante para inducir un efecto mecánico particular como por ejemplo su capacidad de elongación o su resistencia a la tracción (Hodgkinson, 2000, p. 5).

Los valores de las propiedades y características generales manifestados por los materiales compuestos, suelen ser por una simple regla de combinación, resultados mixtos de las propiedades que presentan los componentes por separado. Sin embargo, la realidad de las situaciones prácticas pueden violar las reglas, por lo que un dato derivado de un procedimiento de ensayo particular puede ser un indicador sesgado o no válido de la propiedad o del atributo que la prueba ostensiblemente mide (Hodgkinson, 2000, p. 6).

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos dependen de diversas variables, entre ellas se puede citar las siguientes: las propiedades de la fibra, el carácter superficial de la fibra, las propiedades de la matriz, las propiedades de cualquier otra fase presente en el material, la fracción de volumen de cada fase, la naturaleza de las interfaces, la distribución espacial y la alineación de la fase dispersa (relleno o refuerzo). En los materiales compuestos, un buen acoplamiento entre las fases es deseable cuando se busca un material con un alto módulo y también donde se requieren altas resistencias. Mientras que cuando se tiene un acoplamiento defectuoso, es ventajoso en el sentido que la disociación local entre fibra y matriz puede detener o desviar una grieta en crecimiento. Además que una extensa disociación es un mecanismo eficaz para la absorción de energía. Por otro lado, si se tienen fibras totalmente desacopladas, estas pueden actuar como concentradores de tensiones y promover la falla del material (Hodgkinson, 2000, p. 10).

- **Ensayos de tracción:** se utilizan para la clasificación, selección y diseño de un material. Los datos reportados de este ensayo corresponden al módulo de Young, resistencia a la tracción, límite elástico, deformación al pico, la resistencia máxima a la tracción y la elongación a la rotura, datos que representan un significado específico para cada usuario según las prestaciones que desea cumpla el material evaluado (Hylton, 2004, p. 19).

El módulo de Young, que es uno de los parámetros más importantes en los polímeros, se toma de la pendiente inicial de la curva tensión-deformación, donde la tensión es directamente proporcional a la deformación y es una medida de la

rigidez. En otras palabras este ayuda a evaluar las propiedades elásticas del material evaluado. El resto de parámetros resultantes del ensayo brindan una cantidad de información importante para caracterizar al material y definir su comportamiento y utilidad. Por ejemplo un material que presenta valores altos de resistencia a la tracción pero valores relativamente bajos de elongación a la rotura indican que el material es fuerte pero frágil. Este comportamiento es característico de los materiales compuestos con un alto contenido de relleno. Por otro lado los materiales que presentan valores bajos de resistencia a la tracción pero una elongación a la rotura elevada indican que son materiales débiles y dúctiles como es el caso de los elastómeros termoplásticos (Hylton, 2004, p. 19).

Las probetas utilizadas para este ensayo están estandarizadas por la ASTM. El método utilizado para plásticos que presentan espesores menores a 1 mm corresponde a la norma ASTM D882, mientras que para el resto de plásticos la norma utilizada corresponde a la ASTM D638. El equipo utilizado corresponde a una máquina de ensayos universales (ASTM, 2012).

- **Resistencia al desgarre:** Algunos materiales flexibles en forma de films a menudo fallan en modo de rasgado o desgarro y su resistencia suele ser reflejada inadecuadamente por propiedades como la resistencia a la tracción. La geometría de la muestra y la velocidad de la prueba en este método de ensayo se controlan para producir desgarro en una pequeña área de concentración de tensiones a tasas muy por debajo de los que habitualmente se encuentran en servicio. La experiencia ha demostrado que el ensayo muestra su mejor fiabilidad para los materiales que no tienen rotura frágil o que no se alargan valores mayores que doscientos por ciento durante la prueba (Charrier, 2006, pp. 271, 272).

La resistencia al desgarre depende en cierta parte del espesor, pero no existe ninguna correlación de los resultados con esta propiedad del material. Por lo tanto, la resistencia al desgarre, que es medida en Newtons (o libras-fuerza) no puede ser normalizada en un amplio rango de espesores de la muestra sin producir datos engañosos en cuanto a la resistencia real del material (ASTM, 2013, p. 2).

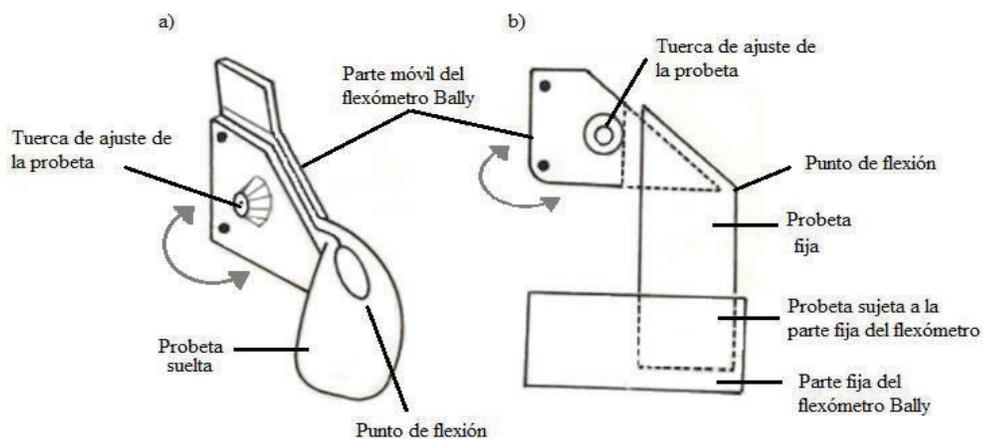
- **Resistencia a la abrasión:** Aunque el desgaste severo en la interfaz de las superficies de deslizamiento se puede a veces considerar como abrasión o desgaste abrasivo, la palabra "abrasión" se usa normalmente para caracterizar la rápida eliminación de la materia de una superficie a través de la acción de un elemento fuertemente abrasivo (ruedas abrasivas, papel de lija, chorro de arena, lima de metal, lana de acero, etc.). Muchas pruebas asociadas con la abrasión son a menudo realizadas de forma muy empírica, las cuales tienen valor solo para propósitos de comparación en bruto, pero el uso de los resultados obtenidos bajo estos métodos como una medida general de la resistencia a la abrasión de un material a menudo es cuestionable. Uno de los métodos más conocidos y aceptados para este ensayo es el del abrasímetro rotatorio Taber que se encuentra detallado en la norma ASTM D1004. El grado de abrasión generalmente se reporta en pérdida de peso en miligramos (mg). Un material se dice que es resistente a la abrasión cuando luego del ensayo reporta valores de pérdida de peso de hasta 10 mg/1 000 ciclos (Charrier, 2006, p. 283).

- **Resistencia a la flexión continuada:** El ensayo de flexión continuada es aplicado al cuero terminado y se usa para determinar el deterioro que este presenta en su acabado al ser expuesto a flexiones que simulan su uso diario. Esta prueba se la realiza principalmente al cuero que va a ser utilizado en la fabricación de calzado, debido a que estos artículos muestran este tipo de esfuerzos en zonas como el empeine. El daño que se produce por efectos de flexión continuada es más notable en la superficie del cuero, es decir en su acabado, haciéndose evidente por el cambio de color y la presencia de pliegues, pero hay que recalcar que también existe un daño en el interior del material debido al debilitamiento de las uniones entre fibras (Álvarez, V., González, Álvarez, H. y Carvajal, 2007, p. 37).

Para la realización de este ensayo se utiliza en Ecuador la norma INEN 1807 "Cueros. Determinación de la resistencia a la flexión para cueros". Las probetas utilizadas corresponden a un rectángulo de 70 mm de largo y 45 mm de ancho. Esta probeta es sujeta entre dos pinzas de un flexómetro tipo Bally, las cuales generan un pliegue en la muestra. Una de las pinzas es móvil, lo que permite que

el material ensayado tenga una movilidad en un rango de  $22^\circ$ . Los resultados del ensayo son principalmente los defectos visuales que presenta el material luego de ser sometido a un número específico de flexiones. Para facilidad de observación se recomienda siempre el uso de una lupa y una linterna. Es importante siempre acondicionar la muestra antes del ensayo, pues los resultados pueden variar según la temperatura a la que sea realizado el análisis (INEN, 1991, pp. 1-3).

La ubicación de las probetas así como el flexómetro Bally se ilustran en las Figuras 1.8 y 1.9 respectivamente.



**Figura 1.8.** a) ubicación de la probeta en la parte móvil del flexómetro Bally b) Ajuste de la probeta a la parte fija del flexómetro Bally (INEN, 1991, pp. 1-3)



**Figura 1.9.** Flexómetro tipo Bally

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El presente trabajo tuvo como principal objetivo obtener, mediante procesos que sean fácilmente escalables a nivel industrial, un material compuesto formulado a partir de una matriz de PVC y virutas de *Wet-Blue* (VWB) como refuerzo.

Las VWB fueron muestreadas en cinco curtiembres y dos maquiladoras del sector “El Pisque Bajo” de la ciudad de Ambato, provincia de Tungurahua. El muestreo se realizó tomando como referencia la producción de cuero de cada empresa. Para asegurar la homogeneidad de la muestra, esta fue cuarteada previamente a su caracterización. La caracterización consistió de un análisis de toxicidad TCLP, la distribución de tamaños de partícula, la densidad aparente, el pH en agua. Además se realizó un análisis termogravimétrico TGA. Este conjunto de análisis sirvió para definir las propiedades de partida del material de refuerzo con el que se trabajó.

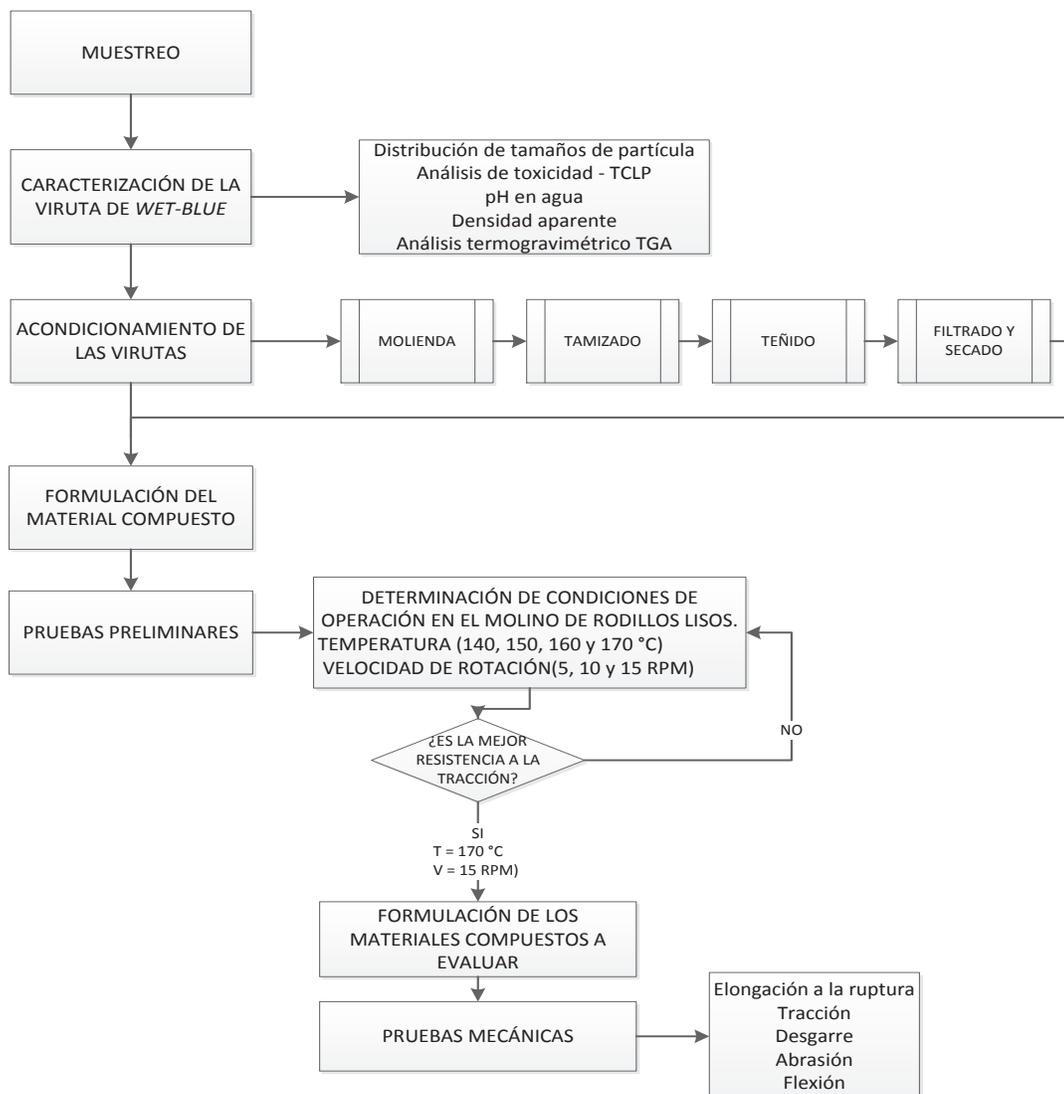
Las VWB además fueron acondicionadas para su posterior uso en la formulación del material compuesto. Dicho acondicionamiento consistió de una reducción de tamaño, una separación en las fracciones granulométricas con las que se formuló el material, un teñido con base en procesos llevados a cabo en el sector industrial de las curtiembres y finalmente procesos de filtrado y secado. Estos procesos de acondicionamiento se detallan en la sección 2.2.1.

Para el procesamiento del material compuesto, en primer lugar se definieron los rangos en el contenido de virutas en la matriz de PVC y en la temperatura en el molino de rodillos lisos, para lo cual se realizaron algunas pruebas preliminares. El rango de operación para la temperatura estuvo entre 140 y 170 °C. Para el contenido de VWB el rango establecido fue del 20 al 40 % en peso.

Para determinar las condiciones óptimas de mezcla en el molino de rodillos lisos se realizaron mezclas del material compuesto para temperaturas de 140, 150, 160 y 170 °C y velocidades de rotación del equipo de 5, 10 y 15 RPM, mediante un diseño experimental 4×3. Las condiciones quedaron definidas según el

material que presentó las mejores propiedades respecto al análisis del ensayo de tracción. En esta parte se utilizaron aquellas VWB menores a 600  $\mu\text{m}$ .

Con las condiciones definidas se procedió a realizar la formulación de los materiales compuestos para los diferentes tamaños de partícula (partículas entre 300 y 600  $\mu\text{m}$  y aquellas menores a 300  $\mu\text{m}$ ) y contenidos de viruta en la matriz de PVC (20, 30 y 40 %). Los materiales finales se sometieron a pruebas mecánicas de tracción, abrasión, desgarre y flexión. Un resumen del trabajo detallado se puede observar en la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Esquema representativo de la estrategia experimental realizada para la obtención de un material compuesto de matriz de PVC reforzado con VWB

## 2.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS VIRUTAS DE WET-BLUE PROVENIENTES DE LA ETAPA DE REBAJADO EN EL PROCESO DE CURTICIÓN

Para realizar la caracterización se procedió a tomar muestras de las VWB en las cinco curtiembres y dos maquiladoras consideradas para el presente trabajo. Para este fin se tuvo como referencia los datos de producción mensual de cuero en cada una de las empresas. Con el dato de producción se realizó una tabla diferenciada de forma porcentual de la generación de residuos. El dato porcentual fue el referente para la toma de muestras en cada curtiembre. Lo anteriormente mencionado se resume en la Tabla 2.1. La encuesta realizada para la obtención de datos, así como el ejemplo de cálculo realizado para la obtención de la tabla se encuentran en los ANEXOS I y II respectivamente.

**Tabla 2.1.** Muestreo de VWB realizado en cada empresa

<b>Empresa</b>	<b>Producción (#pieles/mes)</b>	<b>Porcentaje de producción (%)</b>	<b>Muestra Tomada (kg)</b>
Tenería Neogranadina	450	4,81	5
Curtiduría Martínez	700	7,49	8
Curtiduría Hidalgo	1 000	10,70	11
Curtipiel Castro	1 000	10,70	11
Maquiladora Bombillo*	1 000	10,70	11
Tenería Ecuapiel	1 200	12,83	13
Raspado de pieles*	4 000	42,78	43
Total	9 350	100	102

\* (Maquiladoras)

Previa caracterización de las VWB, la muestra tomada en las empresas curtidoras y maquiladoras, fue homogeneizada y cuarteada para asegurar que los datos obtenidos sean representativos para todo el sector. El proceso de mezcla y cuarteo se lo realizó en las instalaciones del Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros – CIAP.



**Figura 2.2.** Proceso de homogeneización y cuarteo de las VWB

El proceso de cuarteo representado en la Figura 2.2 se realizó de manera repetitiva hasta alcanzar una pequeña muestra para realizar la caracterización de las VWB. La caracterización se realizó con el fin de poder hacer repetitivo este estudio; es decir que la propuesta de procesamiento aquí presentada sea aplicable para aquellos residuos que posean las mismas características.

La caracterización de las VWB consistió en: a) Distribución de tamaños de partícula; b) Densidad aparente; c) pH en agua; d) Análisis de toxicidad y e) Análisis termogravimétrico TGA. Los métodos utilizados para cada determinación se describen a continuación.

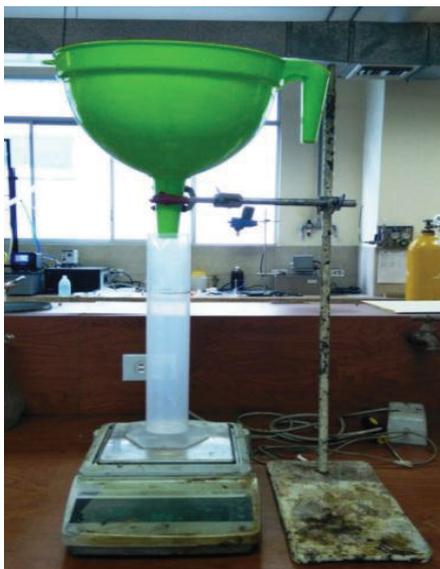
### **2.1.1. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS**

La determinación de la distribución de tamaños de partícula se realizó bajo el método de tamizado. Se siguió la norma ASTM D1921 (adaptada) “Tamaño de Partícula (Análisis Granulométrico) de Materiales Plásticos”. El equipo utilizado correspondió a un sistema de tamices de la marca *HUMBOLDT*.

El tiempo de tamizado correspondió a 30 minutos. Los tamices ocupados para el fin fueron aquellos correspondientes a las mallas N°4, N°16, N°20, N°30 y N°50.

### 2.1.2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE

Para la determinación de la densidad aparente, de las virutas se siguió la norma ASTM D1895 (adaptada) “Densidad Aparente, Factor Granel y Capacidad de Vertido de Materiales Plásticos”. La densidad aparente fue calculada por triplicado para cada una de las fracciones separadas en el proceso de tamizado. El montaje de los equipos necesarios para realizar este ensayo se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Montaje del equipo para la determinación de la densidad aparente de las VWB

### 2.1.3. DETERMINACIÓN DEL pH EN AGUA

La determinación del pH de las VWB se lo realizó según la norma ASTM D2810 “pH del cuero”. Esta prueba se realizó por duplicado como indica el apartado 10.1 de la norma mencionada. Para la determinación del pH en agua, se utilizó un pH-metro de la marca *Hanna Instruments* modelo HI 2223. La lectura se la realizó luego de mantener las virutas en agitación constante durante 4 horas.

#### **2.1.4. DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD (ANÁLISIS TCLP)**

El método consistió en colocar las virutas de un tamaño de partícula menor a 7 mm en agua destilada con agitación constante durante 18 horas. En este proceso se verificó que el pH esté siempre entre 4 y 4,5. Para el control del pH se utilizaron soluciones diluidas de ácido acético y sosa caústica como se indica en la norma EPA 1311. Una vez transcurrido el tiempo se obtuvo el extracto líquido, el cual fue analizado mediante absorción atómica para la cuantificación de cromo, cadmio, plata, plomo, bario, arsénico, mercurio y selenio. Para el análisis se contó con la ayuda del Laboratorio de Metalurgia Extractiva (DEMEX) de la Escuela Politécnica Nacional. Este análisis se realizó además para el material compuesto obtenido al 40 % de VWB en la matriz de PVC. Los resultados obtenidos fueron comparados con la Ordenanza Metropolitana N° 404 (Consejo de Distrito Metropolitano de Quito, 2014, p. 7; EPA, 1992, p. 1).

#### **2.1.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO TGA**

Para evaluar la estabilidad térmica de las VWB durante el procesamiento estas fueron sometidas a un análisis termogravimétrico. Para este análisis se tomó como referencia la norma ASTM E1131. El análisis se realizó en el rango de temperaturas de 20 a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

### **2.2. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL MOLINO DE RODILLOS LISOS PARA EL PROCESO DE MEZCLA**

Para establecer las condiciones de operación así como para realizar todo el trabajo experimental, fue necesario realizar un previo acondicionamiento de las VWB. Además, en la sección 2.2.2 se explicará la formulación del material compuesto para cada uno de los casos estudiados.

### 2.2.1. ACONDICIONAMIENTO DE LAS VIRUTAS DE WET-BLUE PARA SU INCORPORACIÓN A LA MATRIZ DE PVC

Para la formulación del material compuesto, las VWB tuvieron que ser previamente acondicionadas. Esto consistió básicamente en una reducción de tamaño y un teñido de las mismas. Además se tuvo que considerar otras operaciones complementarias que se describirán brevemente a continuación.

- **Tamizado:** las VWB, una vez molidas, fueron separadas mediante un sistema de tamices con el objetivo de tener partículas comprendidas entre 300 y 600  $\mu\text{m}$  (todas aquellas que pasen un tamiz N° 30 pero que se queden retenidas en un tamiz N° 50) y partículas menores a 300  $\mu\text{m}$  (aquellas que pasen un tamiz N° 50).
- **Teñido:** para efectos de acabado del material compuesto, las VWB fueron teñidas según un procedimiento convencional utilizado en las curtiembres. Para simular este proceso, que en la industria se lleva a cabo en fulones (bombos), se utilizó un agitador mecánico y un recipiente cilíndrico acoplados a un baño termostático cuya temperatura se ajustó en 70 °C. En la Figura 2.4 se muestra como se realizó la adaptación de los equipos para efectuar este proceso.



Figura 2.4. Montaje de equipos para el teñido de las VWB

En la Tabla 2.2 se muestra una base de cálculo para las cantidades de los reactivos necesarios para el proceso de teñido. El proceso consistió en añadir la cantidad indicada del reactivo o sustrato al recipiente junto con cantidad de agua correspondiente ( $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), y agitarlas lentamente por el tiempo indicado.

**Tabla 2.2.** Condiciones para el teñido de una cantidad “m” de VWB

	<b>Cantidad (g)</b>	<b>Agua (mL)</b>	<b>Tiempo de agitación (min)</b>
VWB	<b>m</b>	3m	10
Tinte (anilina pardo oscuro DS)	1,33m/100	m	30
Engrase (grasa aniónica de pescado)	6m/100	6m/10	30
Acido Fórmico	0,67m/100	0,67m/10	15
Azúcar	1,33m/100	m/3	10

El proceso de teñido para 300 g de viruta (cantidad que se pudo teñir durante la experimentación debido a la capacidad del equipo instalado), se lo puede resumir como se muestra en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Condiciones para el teñido de 300 g de VWB

	<b>Cantidad (g)</b>	<b>Agua (mL)</b>	<b>Tiempo de agitación (min)</b>
VWB	300	900	10
Tinte (anilina pardo oscuro DS)	4	300	30
Engrase (grasa aniónica de pescado)	18	180	30
Acido Fórmico	2	20	15
Azúcar	4	100	10

- **Filtrado y secado:** Las virutas, una vez que fueron sometidas al proceso de teñido se filtraron para retirar el exceso de agua. Este proceso se llevó a cabo mediante el uso de una bomba de vacío acoplada a un matraz kitasato. Las virutas aun después de filtradas conservaron un alto contenido de agua, por lo que fue necesario someterlas aun proceso de secado. El secado se realizó con la ayuda de una estufa de convección forzada a una temperatura de  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 h para alcanzar una humedad menor o igual al 1 %.

### 2.2.2. FORMULACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Para la formulación del material compuesto se efectuaron mezclas del 20, 30 y 40% en peso de VWB en la matriz vinílica. La formulación de la matriz de PVC se encuentra detallada en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Formulación de la matriz de PVC

Componente	phr*
PVC	100
DOP	80
Aceite Epoxidado de Soya (ESBO)	3
Estabilizante Térmico (Ba/Cd/Zn)	2
Ácido Esteárico	0,2
Total	185,2

\*phr (*parts per hundred resin*)

En la Tabla 2.5 se puede apreciar la formulación detallada para 100 g de material compuesto para cada uno de los porcentajes a estudiar. Hay que tomar en cuenta que los 100 gramos resultan de sumar la matriz de PVC más las VWB.

**Tabla 2.5.** Formulación para 100 g de material compuesto

Formulación para 100 g de material compuesto	Porcentaje de VWB		
	20%	30%	40%
	(g)	(g)	(g)
VWB	20	30	40
Matriz de PVC	80	70	60
Formulación de la matriz de PVC			
PVC	43,20	37,80	32,40
DOP	34,56	30,24	25,92
ESBO	1,30	1,13	0,97
Estabilizante Térmico	0,86	0,76	0,65
Ácido Esteárico	0,09	0,08	0,06
Total (VWB + matriz)	100	100	100

### **2.2.3. ESTUDIO DEL PROCESO DE MEZCLA EN EL MOLINO DE RODILLOS LISOS PARA DEFINIR LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.**

Mediante pruebas preliminares se definieron los rangos de procesamiento respecto a la temperatura y contenido de viruta. Respecto a la temperatura, el rango estuvo entre 140 °C y 170 °C. Para el contenido de viruta el rango de operación fue del 20 al 40 %.

Para estudiar el proceso de mezcla y definir las condiciones de operación en el molino de rodillos lisos se realizó un diseño experimental factorial 4×3. Las variables estudiadas fueron la temperatura de procesamiento y la velocidad de rotación de los rodillos. Para la temperatura los niveles fueron: 140, 150, 160 y 170 °C. Para la velocidad de rotación los niveles fueron 5, 10 y 15 RPM.

Para fines de la experimentación, la apertura entre los rodillos se fijó en 0,7 mm con una tolerancia de  $\pm 0,1$  mm. La carga de material al molino para esta apertura también fue determinada previamente, valor que se fijó en 65 g. Para este trabajo se utilizaron VWB menores a los 600  $\mu\text{m}$ . El diagrama del molino de rodillos lisos se encuentra descrito a detalle en el ANEXO III

### **2.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO Y CONTENIDO DE VIRUTA EN LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL COMPUESTO**

Este estudio fue realizado mediante un diseño experimental factorial 3×2. Los niveles para el contenido de viruta fueron: 20, 30 y 40 %; mientras que los niveles para los tamaños de partícula fueron aquellas comprendidas entre 300 y 600  $\mu\text{m}$  y las partículas menores a 300  $\mu\text{m}$ .

Para el estudio del material compuesto fue necesario realizar pruebas mecánicas que se describen a continuación. Los diagramas para las probetas utilizadas para cada ensayo se describen en el ANEXO IV.

Los ensayos que se describen a continuación fueron realizados a temperatura ambiente, es decir alrededor de los 20 °C.

- **RESISTENCIA A LA TRACIÓN Y ELONGACIÓN A LA ROTURA**

Para este ensayo se siguió la norma ASTM D882-12 “Propiedades de tracción de plásticos finos” (ASTM, 2012, pp. 1-11). La velocidad del ensayo fue establecida en 50 mm/min. El ensayo se llevó a cabo en una máquina de ensayos universal marca INSTRON modelo 3365, en el Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros – CIAP de la Escuela Politécnica Nacional. Esta máquina también se utilizó para realizar el ensayo de resistencia al desgarre. Para ambos ensayos, la carga de las celdas correspondió a 5 kN. En este ensayo se reporta la fuerza por unidad de área y el estiramiento porcentual que presenta el material hasta que sufre una rotura.

- **RESISTENCIA AL DESGARRE**

Para el ensayo de desgarre se siguió la norma ASTM D1004-13 “Método de prueba para la resistencia al desgarre de Films Plásticos y Láminas” (ASTM, 2013, pp. 1-4). La velocidad del ensayo fue de 50 mm/min. El desgarre es medido mediante la fuerza necesaria para propagar un corte realizado en la parte central de la probeta.

- **RESISTENCIA A LA ABRASIÓN**

Para este ensayo se siguió la norma ASTM D7255-14 “Método de prueba para resistencia a la abrasión del Cuero (Método del Abrasímetro de plataforma giratoria)” (ASTM, 2014, pp. 1-7). El equipo utilizado fue un abrasímetro rotatorio marca *Taber* modelo 5130 disponible en el Centro Textil Politécnico – CTP, de la Escuela Politécnica Nacional. La carga utilizada correspondió a 1 000 g por cada rueda abrasiva (CS-10). El número de ciclos se fijó en 1 000. El reporte de este ensayo consiste en la pérdida de peso en miligramos (mg) del material debido al efecto del agente abrasivo

- **RESISTENCIA A LA FLEXIÓN CONTINUADA**

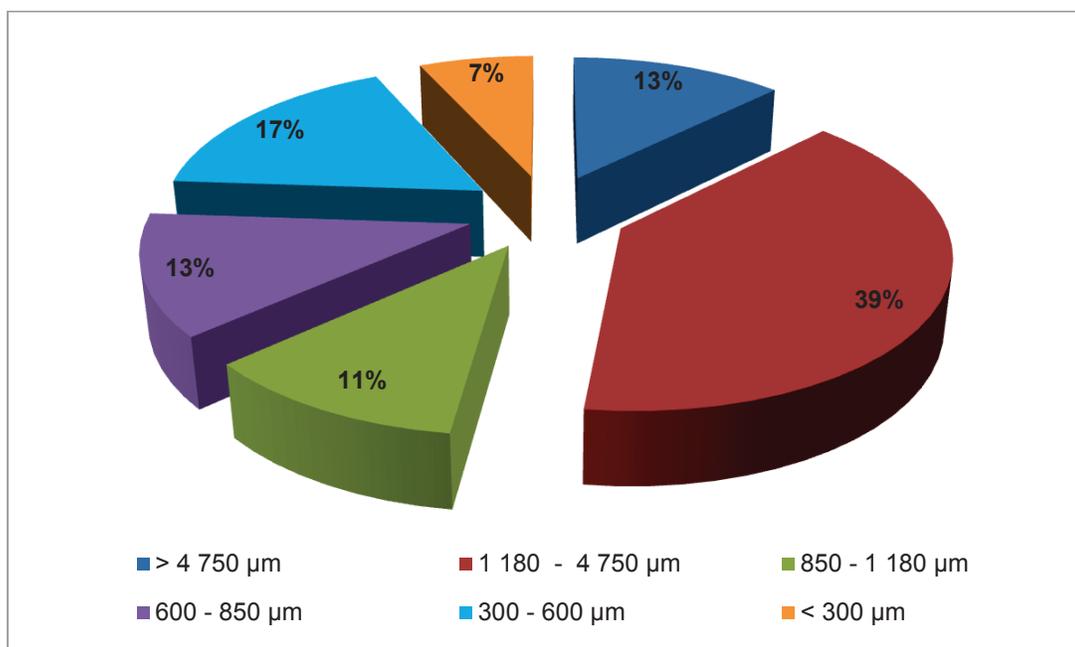
Para el ensayo de flexión se siguió la norma INEN 1807 “Determinación de la resistencia a la flexión para cueros” (INEN, 1991, pp. 1-3). La prueba flexión se la realizó mediante el uso de una máquina de ensayos para cuero tipo Bally modelo 4029, que fue facilitado por la empresa CALINCEN. El análisis se realiza hasta que el material presente una rotura mínima en el punto de flexión, el cual deberá ser visualizado con la ayuda de una linterna y una lupa.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS VIRUTAS DE WET-BLUE PROVENIENTES DE LA ETAPA DE REBAJADO EN EL PROCESO DE CURTICIÓN

##### 3.1.1. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA

En la Figura 3.1 se muestra un gráfico tipo pastel para identificar la distribución porcentual de tamaños de partícula de las VWB sin ningún proceso de reducción de tamaño, es decir tal como fueron muestreadas en las distintas curtiembres y maquiladoras.

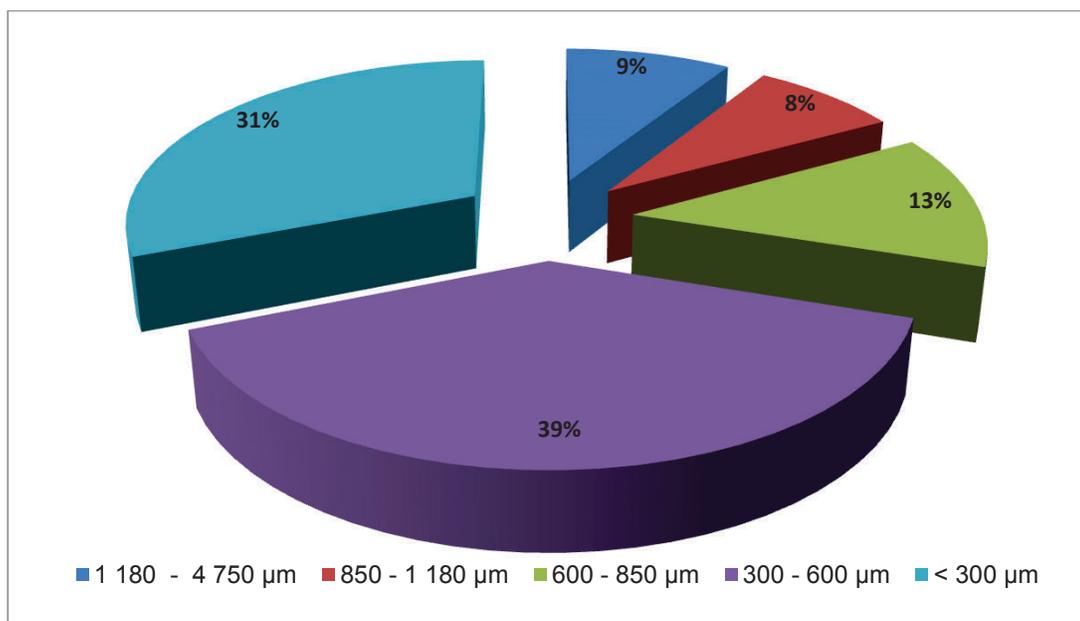


**Figura 3.1.** Distribución de tamaños de partícula de las VWB sin molienda

La Figura 3.1 muestra claramente que las VWB presentan una distribución de tamaños muy heterogénea y que la mayoría de estas presentan tamaños mayores a los 1 000 µm (1 cm). Esto significó un inconveniente debido a que para la formulación del material compuesto que se propone en este estudio, los tamaños

que se consideraron únicamente pertenecen a aquellas VWB que presenten tamaños menores a los 600  $\mu\text{m}$ , fracción que únicamente corresponde al 24 %.

Debido a la distribución de tamaños que el residuo presenta y para poder aprovecharlo al máximo en la elaboración del material compuesto, fue necesario que este sea sometido a un proceso de molienda para obtener una mayor fracción de los tamaños de partícula deseados. Para el fin, se utilizó un molino de cuchillas disponible en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Nacional. La distribución de tamaños de partícula de las VWB, una vez sometidas a un proceso de reducción de tamaño se muestra en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Distribución de tamaños de partícula de las VWB luego del proceso de molienda

La Figura 3.2 muestra que un proceso de reducción de tamaño en un molino de cuchillas es efectivo para obtener partículas menores a los 600  $\mu\text{m}$ , siendo estas el correspondiente a un 70 % del total de VWB alimentadas al molino. El 30 % restante se podría someter a un proceso de remolienda para obtener una mayor eficiencia del proceso.

### 3.1.2. DENSIDAD APARENTE

Los resultados para la densidad aparente para las VWB muestreadas en las curtiembres, así como para aquellas que fueron separadas en los tamaños utilizados para al presente trabajo se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Resultados de la densidad aparente en ( $\text{kg/m}^3$ ) para distintos tamaños de partícula de las VWB

	<b>VWB Muestreadas</b>	<b>Partículas entre 300 y 600 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Partículas menores a 300 <math>\mu\text{m}</math></b>
Determinación 1	101,00	131,50	211,42
Determinación 2	102,60	130,80	214,68
Determinación 3	103,46	132,98	207,96
<b>Valor promedio</b>	102,35 $\pm$ 1,25	131,76 $\pm$ 1,11	211,35 $\pm$ 3,36

La densidad aparente de las VWB varía notablemente según el tamaño de partícula, es así que, mientras menor es el tamaño de partícula mayor es el valor de la densidad aparente. Este fenómeno es el esperado pues se cumple para todos los materiales. Esto ocurre debido a que mientras menor es el tamaño, mayor es el área de contacto entre las partículas, es decir, estas pueden ocupar un mayor volumen sin dejar muchos espacios vacíos entre ellas. Debido al alto costo de almacenamiento, siempre es preferible que la densidad manejada en este tipo de materiales sea la más alta posible. En materiales fibrosos hay que recalcar que la densidad puede aumentar dependiendo de su grado de compactación (Vargas et al., 2008).

En el caso del material que se elabora en este trabajo, la densidad aparente juega un papel muy importante debido a que esta afecta directamente a su procesabilidad, efecto que se evidenció cuando se intentó trabajar con contenidos de VWB mayores al 40 % y no se logró obtener el material compuesto, pues no fue posible lograr una pasta que pueda adherirse al molino para formar una placa, más bien se formaron masas compactas en la parte superior de los rodillos, debido al aumento de calor en la masa alimentada.

Es sustancial que las VWB ocupen el menor volumen posible con una misma cantidad de material. En este aspecto el tamaño de partícula más adecuado para el trabajo corresponde al de las partículas menores a los 300  $\mu\text{m}$ , pues la dispersión en la matriz de PVC va a ser mayor. La densidad aparente, además da una idea del grado de compactación que tiene el material, lo que llevado al material compuesto significaría el aumento de puntos de fallo debido a los espacios vacíos que se forman entre ellas cuando la densidad es menor, ya que estas se encontrarían demasiado dispersas en el material compuesto.

Un aspecto muy importante respecto a la densidad aparente, es que si bien para la formulación del material compuesto que se propone en este trabajo conviene tener partículas de menor tamaño, se debe considerar que si se desea elaborar dicho material a escala industrial siempre será necesario un proceso de molienda para un mayor aprovechamiento de los residuos. Realizar una reducción de tamaño implicaría un significativo costo adicional debido al alto consumo energético que implica dicha operación unitaria.

### 3.1.3. pH EN AGUA

Los resultados del pH en agua para las VWB se muestran en la Tabla 3.2. La determinación de este valor fue realizada por duplicado, por lo que se tomará en cuenta el valor promedio entre estas dos determinaciones.

**Tabla 3.2.** Resultados de la determinación del pH en agua de las VWB

Ensayo	Valor de pH
Determinación 1	4,93
Determinación 2	4,35
<b>Valor Promedio</b>	$4,64 \pm 0,41$

Como se observa claramente el pH en agua de las VWB tiene un valor promedio de 4,64. Según Covington (2011), este valor se encuentra dentro del rango esperado el cual corresponde de 3 a 5; valores considerados como límites para

asegurar que el cuero curtido permanezca estable además de impedir que éste se degrade. Es importante que el pH en este punto sea ácido pues a estos valores se asegura que existió una fijación del cromo al cuero. La estabilidad de las virutas es importante debido a la presencia del cromo en las mismas, pues dentro de los procesos involucrados para la obtención del material compuesto está el teñido, operación que se realiza en húmedo y podría significar un problema al momento de la eliminación del agua de dicho proceso. Además, el perfil ácido que presentan las VWB ayuda a que el proceso de teñido sea más eficiente debido a que los tintes utilizados para este fin son también de carácter ácido.

Otro aspecto importante de mantener un pH cercano al de precipitación del agente curtiente (cromo), es que en este punto la hidrofobicidad del cuero es más alta, lo que en el caso del material compuesto es favorable debido a que las VWB se van a mezclar con una matriz de PVC que tiene un carácter hidrófobo de tal manera que en este punto se logra mejorar unión entre las fases (Covington, 2011, p. 266).

#### **3.1.4. ANÁLISIS DE TOXICIDAD – TCLP**

Los resultados del análisis de toxicidad tanto para las VWB así como para el material compuesto se muestran en las tablas 3.3 y 3.4 respectivamente. Para el material compuesto el análisis TCLP se lo realizó con aquel formulado al 40 % de VWB, pues este material, al ser el de mayor contenido de VWB dentro de los formulados en este trabajo, es el que presenta mayor posibilidad de producir lixiviados. Además, se realiza a la par una comparación con la Ordenanza Metropolitana N° 404 para evaluar el cumplimiento o no de la norma indicada (Consejo de Distrito Metropolitano de Quito, 2014, p. 7).

La determinación de lixiviados fue necesaria para evaluar principalmente el contenido de cromo, pues este metal es un agente cancerígeno y representa un problema cuando los desechos son depositados en vertederos o rellenos sanitarios. Para los datos de la concentración de lixiviados presentados en la

Tabla 3.3, determinados para las VWB, fue necesario multiplicarlos por un factor de 0,4 debido a que el material compuesto analizado estuvo formulado al 40 % de VWB. Con esta operación se verificará si el material compuesto encapsula los contaminantes presentes en las VWB. La hoja de resultados del análisis TCLP, realizado por el Laboratorio de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional, (DEMEX-EPN), se encuentra detallada en el ANEXO V.

**Tabla 3.3.** Resultados de concentración de metales en el lixiviado para las VWB

Determinación	Concentración en lixiviados (mg/L)	Concentración máxima permisible según Ordenanza N° 404 (mg/L)	Cumplimiento de la Norma
Cromo	0,81	5,0	Sí
Cadmio	0,008	1,0	Sí
Plata	0,004	5,0	Sí
Plomo	0,002	5,0	Sí
Bario	<0,0001	100,0	Sí
Arsénico	<0,0001	5,0	Sí
Mercurio	<0,0001	0,2	Sí
Selenio	<0,0001	1,0	Sí

Como se observa, ninguno de los metales pesados determinados en el análisis TCLP excede el límite de concentración máximo que propone la Ordenanza N° 404. En la Ordenanza mencionada se dice que se puede considerar como un desecho no peligroso si los valores determinados son menores a los límites máximos permisibles. De esta manera se podría considerar que las virutas de *Wet-Blue* no representan un problema. Sin embargo éstas actualmente son mal utilizadas en el sector agroindustrial en los sectores cercanos a las curtiembres, en los cuales son empleadas a manera de abono y/o fertilizante, por el desconocimiento de las implicaciones que esto puede provocar en la salud de las personas que consumen los productos provenientes de esas tierras (Consejo de Distrito Metropolitano de Quito, 2014, p. 7).

El nivel de cromo (0,81 mg/L), se debe a que las virutas provienen del cuero curtido en el cual se utilizan sales de cromo como agente curtiente. Para el resto de metales determinados como son el cadmio, la plata y el plomo presentan

valores bajos y que no están sobre los límites de la norma. Los valores determinados para estos metales puede deberse principalmente a contaminantes presentes en el suelo sobre el cual son colocadas las VWB luego del proceso de rebajado, ya que debido al mal manejo del espacio en las curtiembres los procesos a veces no son completamente separados. Uno de los procesos de los cuales pueden provenir estos metales es el terminado del cuero. Para el bario, el arsénico, el mercurio y el selenio, la concentración presente en el lixiviado fue inferior a la detectable por el equipo, razón por la cual este dio una lectura por defecto de menor a los 0,0001 mg/L.

**Tabla 3.4.** Resultados de concentración de metales en el lixiviado para el material compuesto al 40 % en peso

<b>Determinación</b>	<b>Concentración en lixiviados (mg/L)</b>	<b>Concentración máxima permisible según Ordenanza N° 404 (mg/L)</b>	<b>Cumplimiento de la Norma</b>
Cromo	0,23	5,0	Sí
Cadmio	1,25	1,0	No
Plata	0,02	5,0	Sí
Plomo	0,01	5,0	Sí
Bario	<0,0001	100,0	Sí
Arsénico	<0,0001	5,0	Sí
Mercurio	<0,0001	0,2	Sí
Selenio	<0,0001	1,0	Sí

Para el material compuesto, el cromo lixiviado (0,23 mg/L) disminuye de manera significativa respecto al obtenido para las VWB (0,81 mg/L). Con este resultado se puede afirmar que existe además un efecto de encapsulamiento favorable del cromo en el material compuesto. La importancia de realizar el análisis TCLP al material compuesto, aunque este no necesariamente terminaría en un relleno sanitario, fue el evaluar qué sucedería si este sufre algún daño en su estructura, es decir alguna rotura que deje expuestas las virutas a efectos del medio ambiente. En este aspecto el material obtenido no tendría ningún inconveniente en ser utilizado. Un aspecto que resalta para el material compuesto, es el aumento de la concentración de cadmio (1,25 mg/L) respecto al obtenido para las VWB (0,008 mg/L). Este aumento, supera el máximo permisible según la

Ordenanza N° 404, y es necesario explicar que es debido a que el material compuesto fue elaborado con las virutas teñidas y que algunos de tintes y anilinas para cuero contienen en su formulación algunos compuestos, entre ellos están los sulfuros de cadmio. Otro factor, y quizás el más influyente en este aumento de concentración puede deberse a la presencia del estabilizante térmico en la formulación de la matriz de PVC, ya que este es un complejo de bario, cadmio y zinc. Para eliminar dicho contaminante, aunque el exceso no supere necesariamente el límite aceptable, será necesario probar en la formulación de la matriz de PVC otros estabilizantes térmicos.

### **3.1.5. Análisis termogravimétrico – TGA**

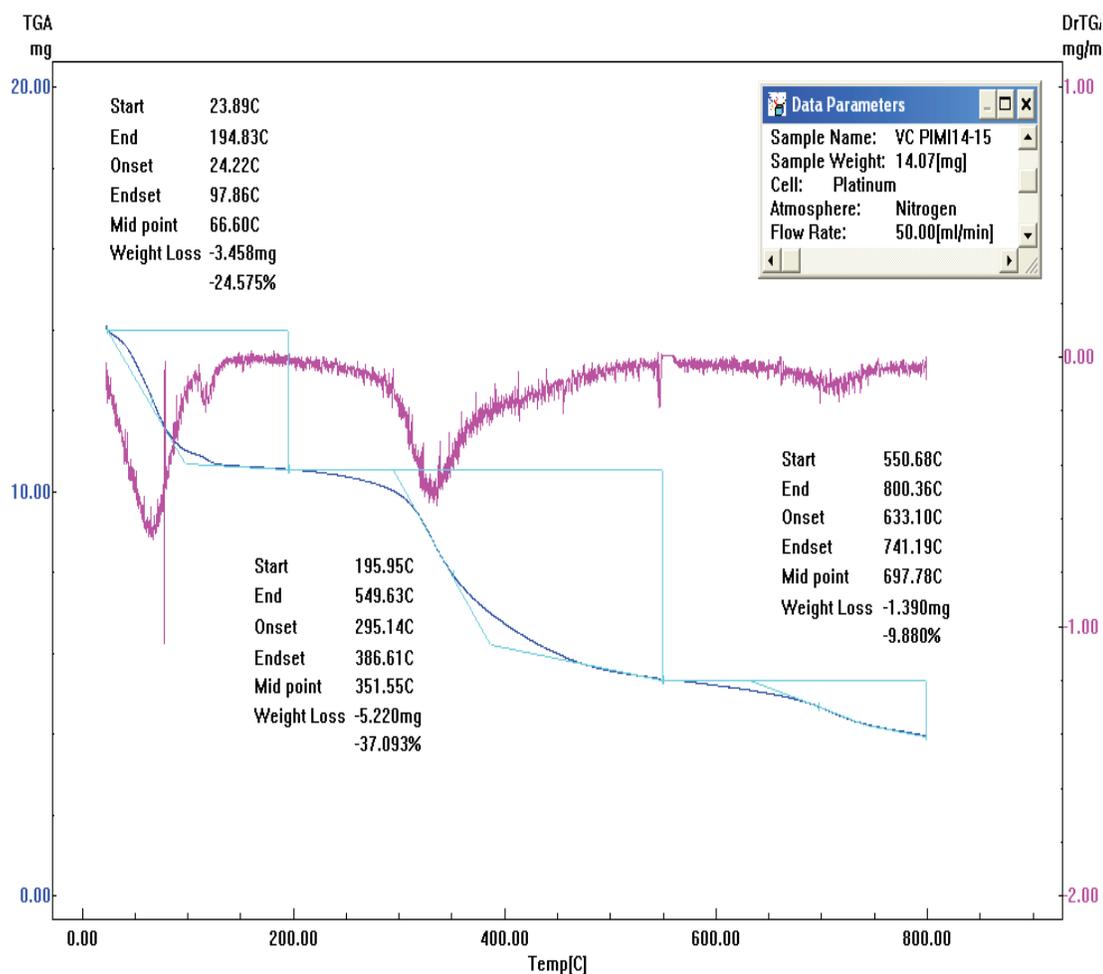
Para evaluar la estabilidad térmica de las VWB durante el procesamiento en el molino de rodillos lisos, estas fueron sometidas a un análisis termogravimétrico, cuyo resultado se muestra en la Figura 3.3.

Los resultados termogravimétricos confirman que las VWB contienen un alto porcentaje de humedad, lo que conduce a una pérdida de peso significativa a temperaturas relativamente bajas ( $T < 150$  °C). Esto indica que si las virutas tuvieran que ser procesadas sin la etapa de teñido antes de ser incorporadas a la matriz de PVC, estas deberían someterse a un proceso de secado hasta obtener una humedad menor al 1 %. Por otra parte, una pérdida de masa moderada, pero constante, se lleva a cabo en el rango de 150 a 300 °C.

Esto se debe principalmente a la eliminación del agua ligada y algunos componentes volátiles, tales como aceites y grasas de bajo peso molecular de las VWB. Finalmente se observa una pérdida de masa considerable a partir de los 300 hasta los 800 °C. Esto sucede como resultado de la calcinación además de que a estas temperaturas ya existe una degradación de la proteína (Madera-Santana et al., 1998, p. 432).

Los resultados obtenidos en el análisis termogravimétricos de las VWB son

comparables con aquellos obtenidos en el trabajo de Madera-Santana et al., (1998), en el cual los rangos de temperatura muestran valores bastante aproximados para cada una de las fases del análisis.



**Figura 3.3.** Análisis termogravimétrico de las VWB

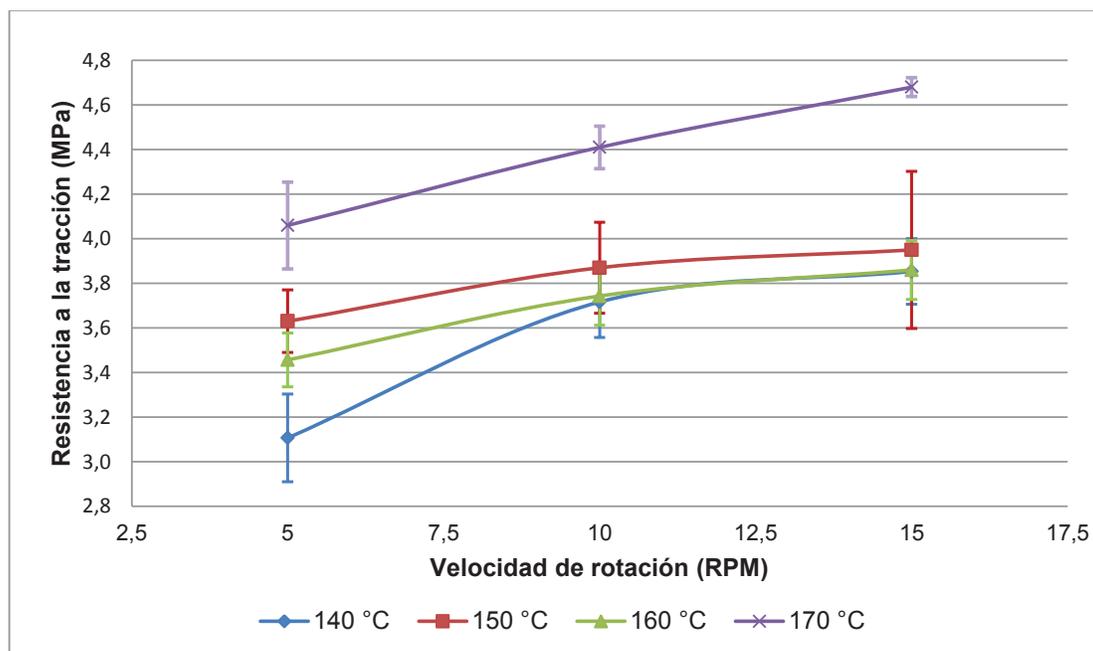
Los resultados del TGA muestran que no existe ninguna dificultad para procesar el material a las temperaturas que en este trabajo se plantean, las cuales estuvieron en el rango de 140 a 170 °C. En este rango lo que se perdería es el contenido de humedad de las VWB, pero hay que mencionar que anteriormente estas fueron secadas por lo que la temperatura de procesamiento no representa un problema.

También es importante mencionar que respecto a la matriz tampoco hay ningún

inconveniente al trabajar en este rango de temperaturas, pues su degradación es importante a partir de los 280 °C, en donde empieza a existir una liberación del HCl, a temperaturas menores a esta y con la ayuda de estabilizadores térmicos no existe ningún problema en su procesamiento (Zhu, Jiang, Yan, Chi y Cen, 2008, pp. 1-5).

### 3.2. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL MOLINO DE RODILLOS LISOS PARA EL PROCESO DE MEZCLA

Las condiciones de operación que fueron determinadas en el molino de rodillos calefactados correspondieron a la velocidad de rotación de los rodillos así como la temperatura de procesamiento. Para esto se tomó como variable de respuesta la resistencia a la tracción de los materiales obtenidos. Los resultados del ensayo de tracción se muestran en la Figura 3.4. Todos los resultados obtenidos se encuentran tabulados en el ANEXO VI.



**Figura 3.4.** Resistencia a la tracción respecto a la velocidad de rotación para distintos valores de temperatura

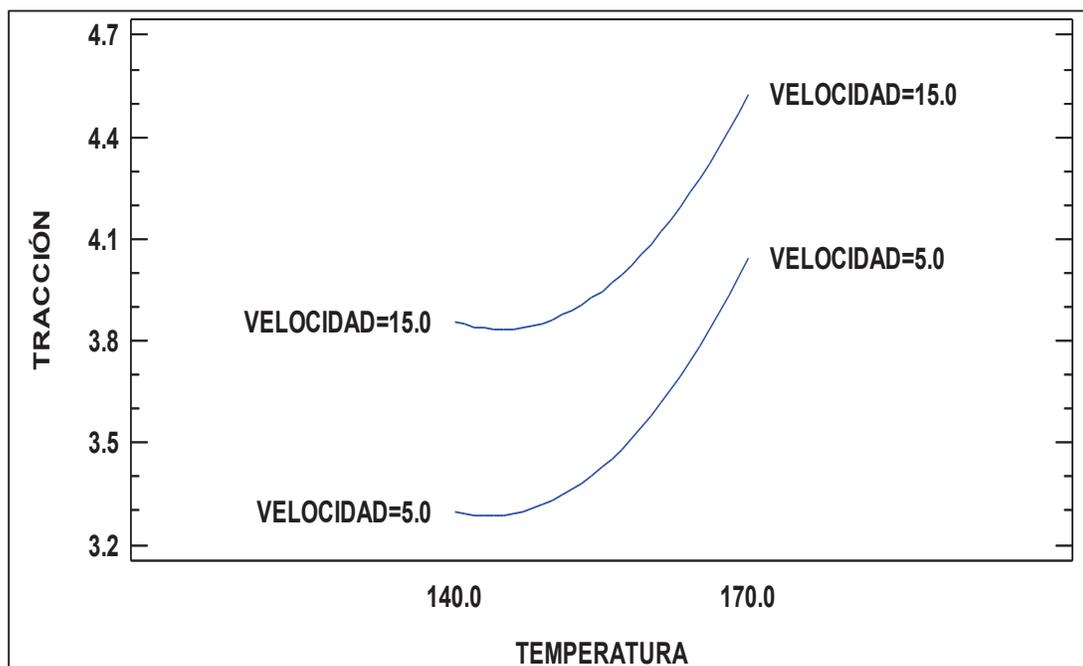
En la Figura 3.4 se puede observar que los mejores resultados del ensayo de tracción se obtuvieron para la temperatura de 170 °C además de una la velocidad de rotación de los rodillos con un valor correspondiente a los 15 RPM. Se observa que para el rango de temperaturas desde los 140 °C hasta los 160°C, no existe diferencia apreciable en los valores de resistencia a la tracción alcanzados. Cabe recalcar que en este rango de temperaturas la matriz y las VWB se lograron incorporar sin problema, pero que al momento del procesamiento no existió una adecuada fluidez de la matriz, lo que sí se consiguió a los 170 °C. De esta manera las virutas pudieron distribuirse de mejor manera en toda la matriz de PVC. El aumento en la velocidad también ayuda a la creación de un banco de mezcla constante entre los rodillos del molino, lo que permitió conseguir un material final más homogéneo y con mejores propiedades pues las virutas se incorporan y se dispersan de mejor manera en toda la matriz de PVC, hay que tomar en cuenta que esta etapa es la más importante, pues si no existe una buena mezcla el material final no cubrirá las necesidades para las cuales está destinado. Se puede afirmar que el proceso de mezcla fue realizada de manera adecuada para cada una de las condiciones planteadas, pues la resistencia a la tracción alcanzadas por los materiales en cada una de ellas no difieren de forma significativa en sus respectivas repeticiones.

La Tabla 3.5, corresponde a un análisis de varianza, en la cual se muestra la variabilidad de los valores obtenidos para la resistencia a la tracción en contribuciones debidas a los factores analizados. El modelo para la obtención de la tabla ANOVA corresponde a la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), donde la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Para este análisis dos valores-P son menores que 0,05. Estos factores corresponden a los efectos individuales de la temperatura y la velocidad de rotación de los rodillos, concluyendo entonces que ambos tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la resistencia a la tracción con un 95 % de nivel de confianza, con lo que se puede rechazar de inmediato la hipótesis nula. La interacción entre los dos factores no es estadísticamente significativa pues el valor-P para este efecto es mayor a 0,05.

**Tabla 3.5.** Análisis de varianza para la resistencia a la tracción (condiciones de operación en el molino de rodillos lisos)

Fuente	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-P
<b>Efectos principales</b>			
A: velocidad	1,71993	59,31	<b>0,0000</b>
B: temperatura	3,58942	82,52	<b>0,0000</b>
<b>Interacciones</b>			
AB	0,212687	2,44	0,0548

En la Figura 3.5 se puede observar una gráfica para evaluar las interacciones de los factores de velocidad y temperatura.



**Figura 3.5.** Gráfica de interacción para la resistencia a la tracción

La Figura 3.5 aclara lo anteriormente mencionado, pues se observa que los efectos individuales de la velocidad y la temperatura sí son importantes, es así que se nota la mejora en la resistencia a la tracción para los límites de temperatura cuando la velocidad alcanza su máximo valor. Además se puede notar un cambio de los valores de tracción cuando la temperatura incrementa.

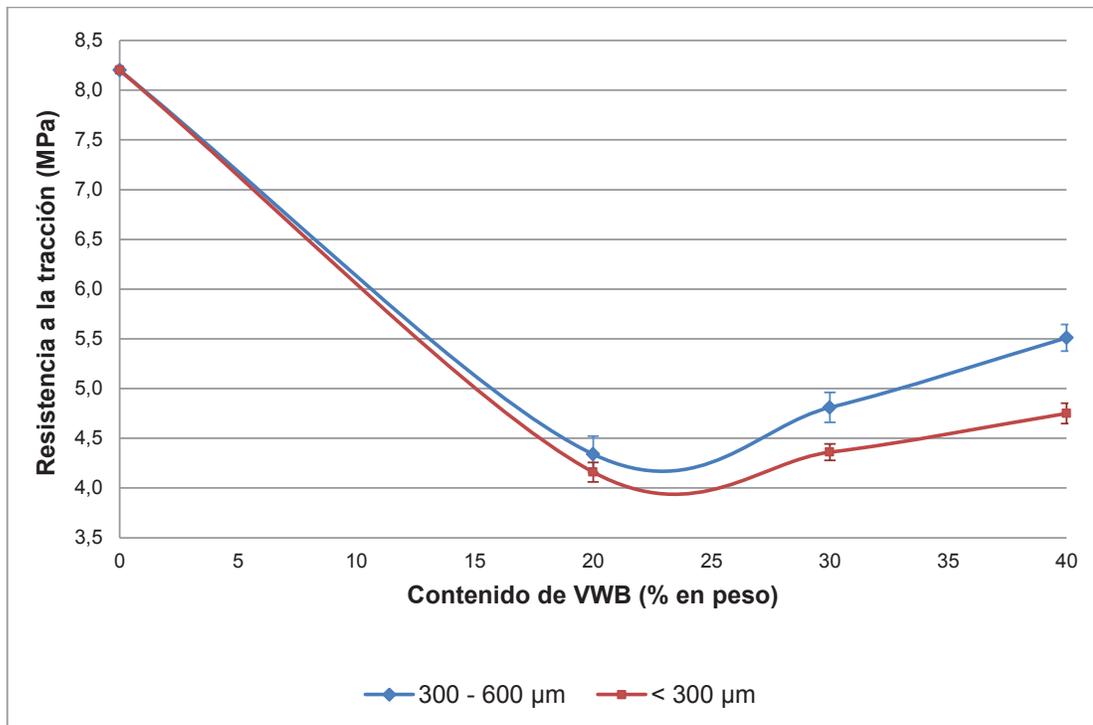
### **3.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y CONTENIDO DE VIRUTA EN LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL COMPUESTO**

Los resultados que se presentan adelante sirvieron para evaluar la influencia que tienen el tamaño de partícula así como el contenido de las VWB en diferentes pruebas mecánicas. Los tamaños estudiados correspondieron a aquellas VWB comprendidas entre los 600 y 300  $\mu\text{m}$ , así como todas aquellas menores a los 300  $\mu\text{m}$ . Los contenidos de viruta evaluados pertenecen al 20, 30 y 40 % en peso.

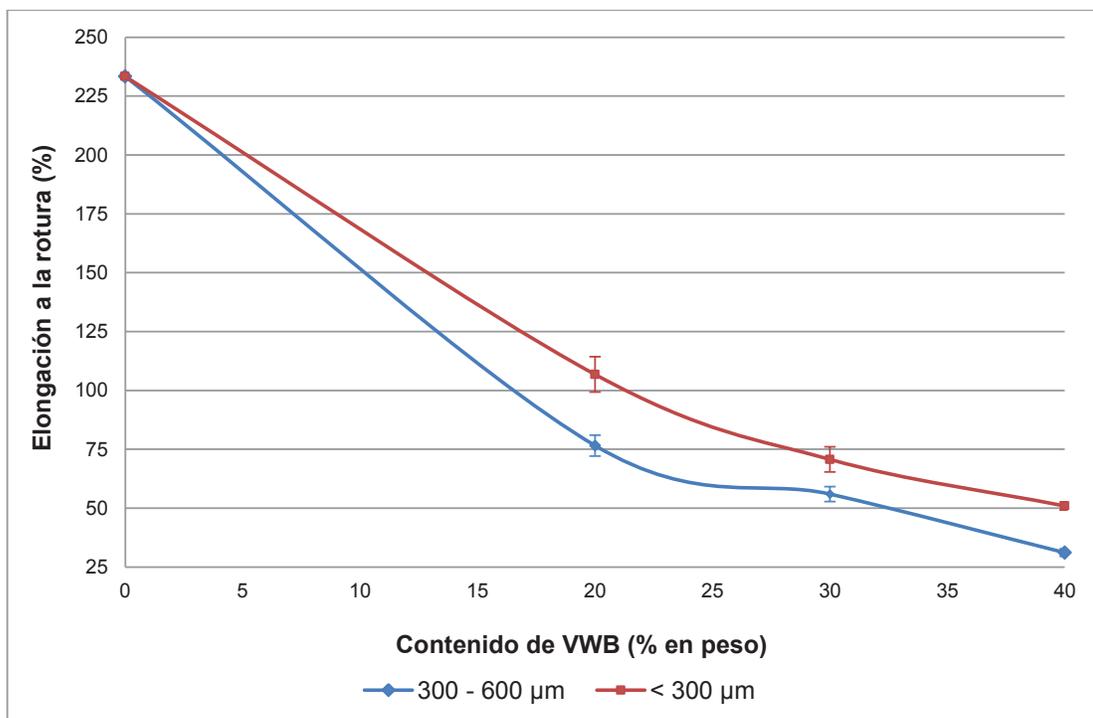
Cabe mencionar que para hacer un análisis comparativo de las propiedades mecánicas del material compuesto respecto a las propiedades de la matriz de PVC sin refuerzo, se intentó procesar dicha matriz bajo las mismas condiciones de operación en el molino de rodillos lisos, es decir, la misma velocidad de rotación (15 RPM) y la misma temperatura (170 °C). Con la velocidad de rotación no existió ninguna dificultad, pero mantener la temperatura fue imposible pues todo el material se quedó adherido a los rodillos y presentó una textura inmanejable, por lo que no se logró obtener una lámina que pueda ser sometida a las pruebas mecánicas descritas a continuación. Por esta razón, la temperatura a la cual se formuló las placas de la matriz pura correspondió a los 140 °C, temperatura mínima a la cual se consiguió formular el material compuesto. Se debe tener en cuenta que esta variación en la temperatura de procesamiento se realizó con fines de comparación y análisis de las propiedades del material compuesto.

#### **3.3.1. RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y ELONGACIÓN A LA ROTURA**

Los resultados del ensayo de resistencia a la tracción y de elongación a la rotura se encuentran resumidos en la Figura 3.6 y la Figura 3.7 respectivamente. Los resultados de las pruebas realizadas para estos ensayos se los puede encontrar tabulados en el ANEXO VII.



**Figura 3.6.** Resistencia a la tracción respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula



**Figura 3.7.** Elongación a la rotura respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula

De las Figuras 3.6 y 3.7 se puede concluir que la resistencia a la tracción es directamente proporcional al contenido de VWB, pues se observa una tendencia creciente con el aumento de las mismas en la composición del material compuesto. Las VWB aportan con una mayor resistencia del material compuesto debido a que la carga aplicada sobre el mismo se distribuye uniformemente entre cada una de ellas, razón por la cual mientras mayor es la proporción de VWB, mayor es la tracción que puede soportar el material antes de presentar una falla (rotura). Este fenómeno también puede explicarse si se conoce el origen del material de refuerzo, que en este caso pertenecen a las VWB que provienen del cuero y cuya resistencia a la tracción es mayor al de la matriz de PVC (Campbell, 2010, p. 1; Pan y Wati, 2006, p. 486; Wilkes et al., 2005, p. 254).

Se sabe que las propiedades que adquiere el material compuesto, corresponden a una combinación de las propiedades individuales de sus componentes. Además, con el aumento de virutas en la composición del material compuesto, este se torna más rígido, es así que, si bien su resistencia a la tracción aumenta, la flexibilidad disminuye y por ende la elongación a la rotura también disminuye. Se puede decir entonces que, las VWB aportan con una mayor resistencia al material pero que a su vez provoca una reducción de la capacidad para deformarse antes de la rotura (Campbell, 2010, p. 1; Pan y Wati, 2006, p. 486; Wilkes et al., 2005, p. 254).

En la comparación de los resultados obtenidos para los diferentes tamaños de partícula para las pruebas de resistencia a la tracción y elongación a la rotura, se puede notar que para la resistencia a la tracción favorece el tener partículas de mayor tamaño, mientras que para la elongación sucede todo lo contrario.

Para el primer caso se puede explicar que las cargas aplicadas al material se distribuyen mejor mientras mayor es el tamaño de partícula, pues se tiene una mayor relación de aspecto ( $L/D$ ), que es crucial para transferir las tensiones cuando se habla de materiales compuestos; pero se observa que el tener VWB mas grandes afecta a la elongación que puede soportar el material, debido a que mientras mayor es el tamaño de la partícula existe mayor número de puntos de

fallo entre la matriz y las VWB, pues la compatibilidad entre éstas no es la más adecuada, lo que se puede comprobar más adelante en la sección 3.3.5 (Wilkes et al., 2005, pp. 254, 255).

Si se observa las Figuras 3.6 y 3.7 se puede además notar que existe una diferencia marcada en las propiedades de resistencia a la tracción y elongación a la rotura respecto al contenido y el tamaño de las VWB. Lo que se puede concluir es que se conseguiría formular un material compuesto con propiedades intermedias si se toman todas aquellas virutas menores a los 600  $\mu\text{m}$ , pues el material obtenido es del tipo “reforzado con partículas”, en los cuales, las cargas a las que se somete el material son principalmente soportadas por la matriz y no por el refuerzo como sí sucede con aquellos reforzados con fibras largas (U.S Congress Office of Technology Assessment, 2008, p. 75).

El material que presentó la mejor resistencia a la tracción correspondió al formulado al 40 % en peso con VWB entre 300 y 600  $\mu\text{m}$ , cuyo valor fue 5,51 MPa, mientras su elongación a la rotura fue de 31,3 %. La máxima elongación a la rotura fue presentada por el material formulado al 20 % con las VWB menores a los 300  $\mu\text{m}$ , el valor reportado correspondió a 103,3 % y su resistencia a la tracción fue de 4,15 MPa.

Cabe mencionar que las diferencias de resultados para ambas propiedades, es decir, la resistencia a la tracción así como la elongación a la rotura son significativas, lo que puede explicarse con el análisis de las Tabla 3.6 y Tabla 3.7 respectivamente y que son presentadas a continuación.

**Tabla 3.6.** Análisis de varianza para la resistencia a la tracción del material compuesto

Fuente	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-P
<b>Efectos principales</b>			
A: contenido de viruta	4,81636	266,32	0,0000
B: tamaño de partícula	11,7392	324,55	0,0000
<b>Interacciones</b>			
AB	1,24969	34,55	0,0000

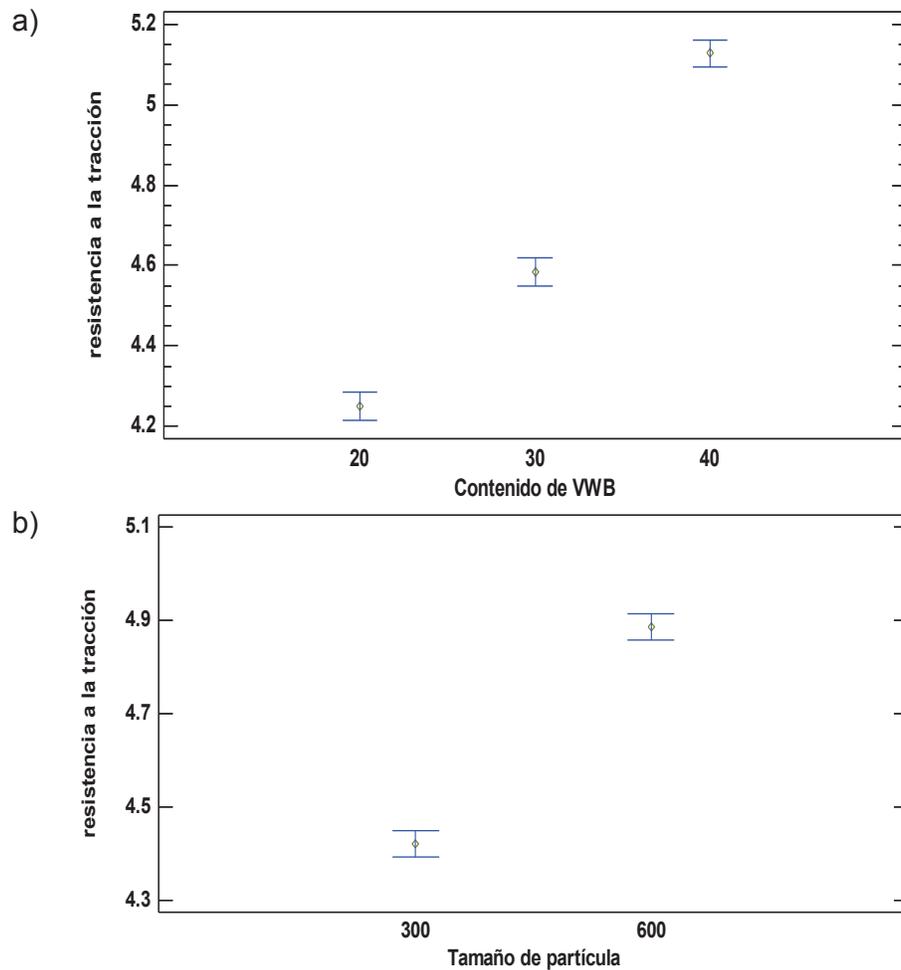
La tabla ANOVA muestra la variabilidad de los valores obtenidos para la resistencia a la tracción en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores y dado que para este análisis dos valores-P son menores que 0,05; estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre resistencia a la tracción con un 95 % de nivel de confianza. Es decir que el tamaño de partícula así como el contenido de VWB son factores que llevados a una población si tienen efecto significativo en la resistencia a la tracción, al igual que la interacción entre estos dos factores.

**Tabla 3.7.** Análisis de varianza para la elongación a la rotura del material compuesto

Fuente	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-P
<b>Efectos principales</b>			
A: contenido de viruta	38686,7	908,95	0,0000
B: tamaño de partícula	10476,0	492,27	0,0000
<b>Interacciones</b>			
AB	932,622	21,91	0,0000

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de los valores obtenidos para el ensayo de elongación a la rotura en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que tres valores-P son menores que 0,05; se rechaza la hipótesis nula pues cada uno de los factores evaluados así como la interacción entre los mismos tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la elongación a la rotura.

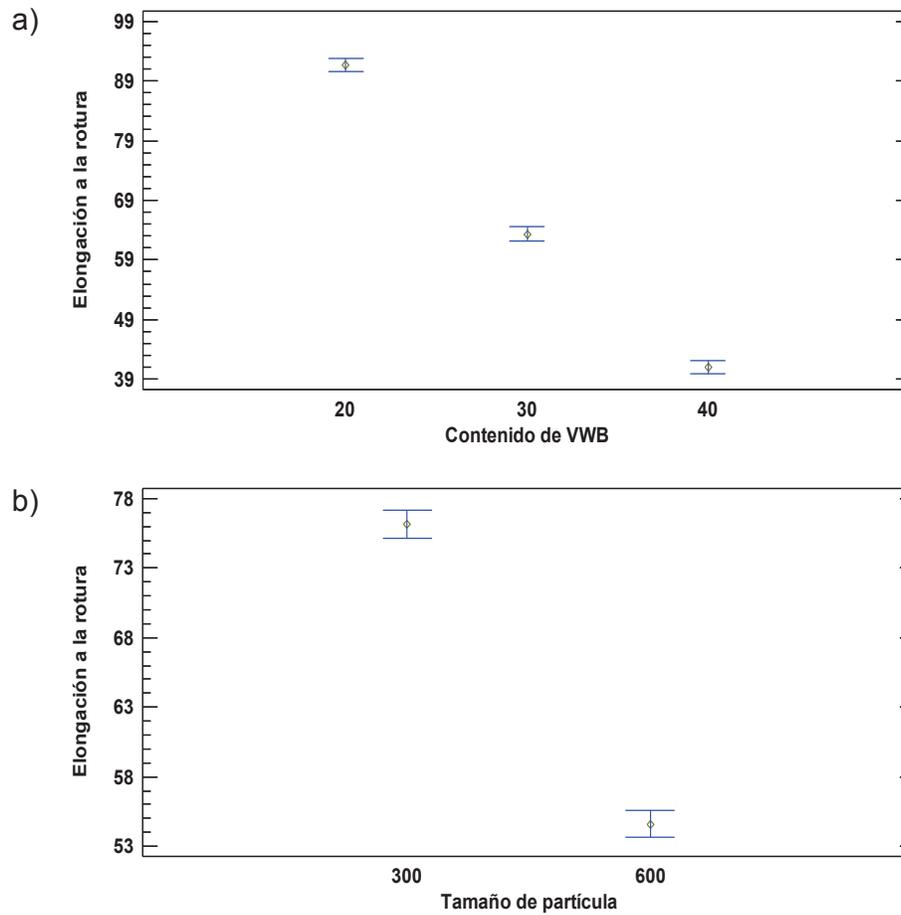
Para hacer un análisis complementario es necesario observar las figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 mostradas a continuación, las cuales corresponden a las gráficas de medias así como a las gráficas de interacciones para las propiedades de resistencia a la tracción y de elongación a la rotura respectivamente para las diferentes variables estudiadas.



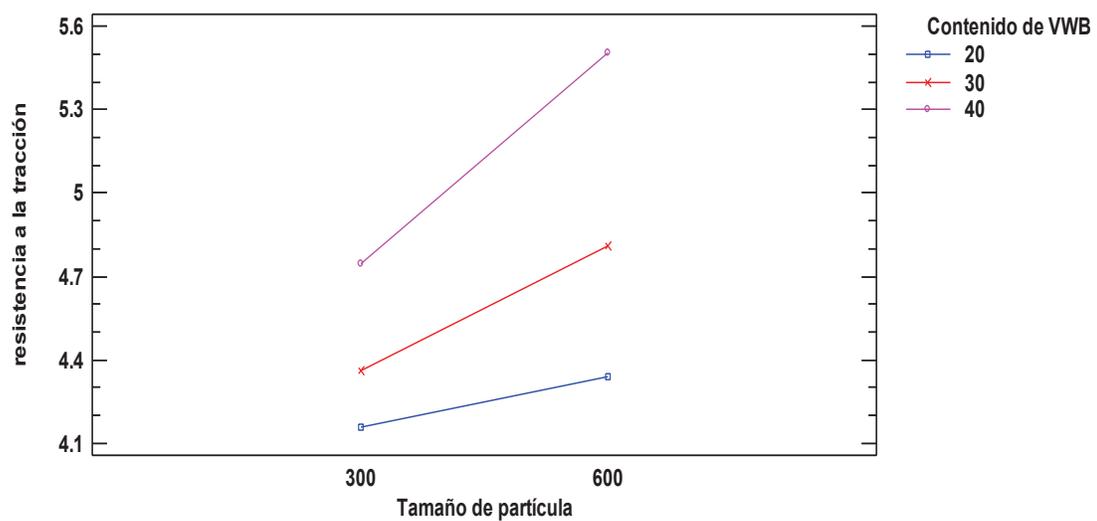
**Figura 3.8.** Gráfica de medias para la resistencia a la tracción a) respecto al contenido de VWB b) respecto al tamaño de partícula

En las Figuras 3.8 y 3.9 se puede observar los valores medios de resistencia a la tracción y de elongación a la rotura respectivamente, y se puede notar que para los diferentes tamaños de partícula así como para los diferentes contenidos de VWB en el material compuesto, dichos valores medios se encuentran claramente distanciados, lo que quiere decir que en una población mayor, el tamaño de partícula así como el contenido de VWB tendrían un efecto estadísticamente significativo sobre ambas propiedades del material compuesto.

Para analizar cual es el efecto sobre la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura del material compuesto con el aumento del tamaño así como del contenido de VWB basta con observar las Figura 3.10 y 3.11 respectivamente.

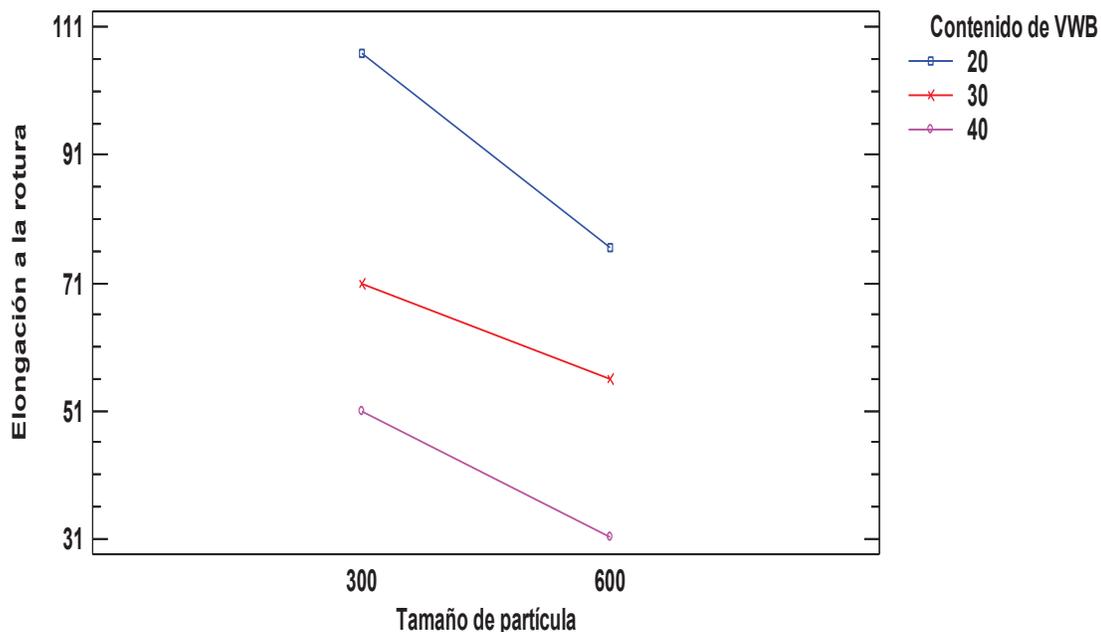


**Figura 3.9.** Gráfica de medias para la elongación a la rotura a) respecto al contenido de VWB b) respecto al tamaño de partícula



**Figura 3.10.** Gráfica de interacciones para la resistencia a la tracción respecto tamaño y al contenido de las VWB

La Figura 3.10 muestra los efectos de las interacciones entre las variables estudiadas en la resistencia a la tracción del material compuesto. Se puede observar que para el contenido de VWB correspondiente al 20 %, el efecto del aumento de tamaño en las virutas es casi despreciable, pues su pendiente se acerca a la horizontal donde su valor sería cero, es decir aunque esta no sea tan horizontal es mucho menor que las otras dos. Mientras el contenido de VWB aumenta en el material compuesto la pendiente se va haciendo cada vez mayor, es decir el efecto sobre la resistencia a la tracción será cada vez mayor para estas variables, es así que para el valor de 40 % de contenido de VWB, la pendiente alcanza su máximo valor.

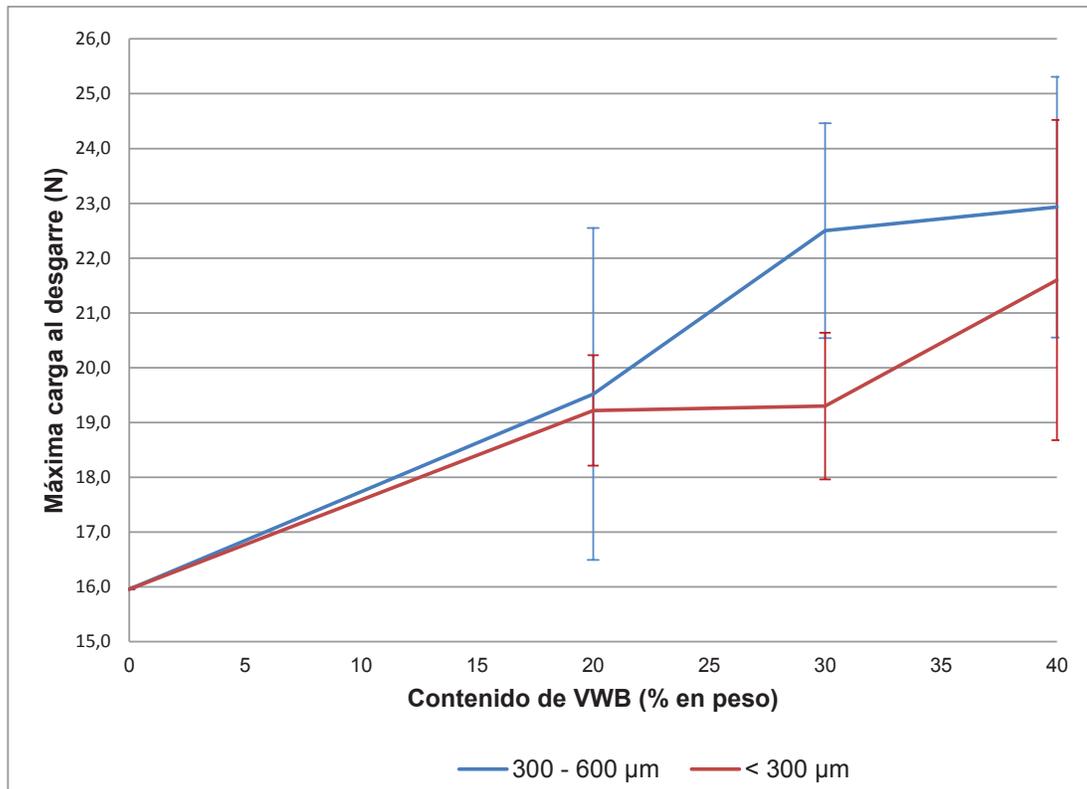


**Figura 3.11.** Gráfica de interacciones para la elongación a la rotura respecto tamaño y al contenido de las VWB

La Figura 3.11 muestra el efecto que tiene el contenido de VWB así como el tamaño de partícula en la elongación a la rotura del material compuesto. Se puede notar que para todos los contenidos de VWB se obtiene una dependencia significativa según el tamaño de partícula que se tenga, es decir el efecto de esta última variable no se puede despreciar en ninguno de los casos estudiados, pues los valores alcanzados en cada nivel difieren significativamente.

### 3.3.2. RESISTENCIA AL DESGARRE

La Figura 3.12 muestra un resumen de los resultados de la resistencia al desgarre para los materiales compuestos formulados con las VWB con tamaños de partícula entre los 300 y 600  $\mu\text{m}$  y aquellas menores a 300  $\mu\text{m}$ . Los resultados de la prueba se encuentran tabulados en el ANEXO VII.



**Figura 3.12.** Máxima carga al desgarre respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula

Al igual que en los resultados del ensayo de tracción, en el ensayo de desgarre también se observa que mientras mayor es el contenido de VWB en el material compuesto, mayor es la carga que resiste el material antes de que este sufra una falla, lo que ayuda a comprobar que las VWB sí sirven como refuerzo dentro del material compuesto. Esto puede explicarse por efecto de una sumatoria de esfuerzos infinitesimales a lo largo de todo el refuerzo del material compuesto, ya que mientras mayor es el número de virutas, mayor es la carga que debe

ejercerse para romper cada una de ellas hasta lograr que el material ceda y se desgarre (Pan y Wati, 2006, p. 490).

Al estudiar la influencia del tamaño de partícula, se puede observar que mientras mayor es el tamaño de partícula de las VWB mayor resistencia al desgarre del material compuesto. Esto podría explicarse por la relación de aspecto que presentan las VWB para cada uno de los tamaños estudiados, pues se sabe que mientras mayor es dicha relación las propiedades en el material son mejoradas. Según Wilkes et al., (2005), un material compuesto reforzado con fibras más largas suele mantener mejores propiedades que un material reforzado con partículas, lo que sirve como fundamento para lo aquí explicado (pp. 254, 255).

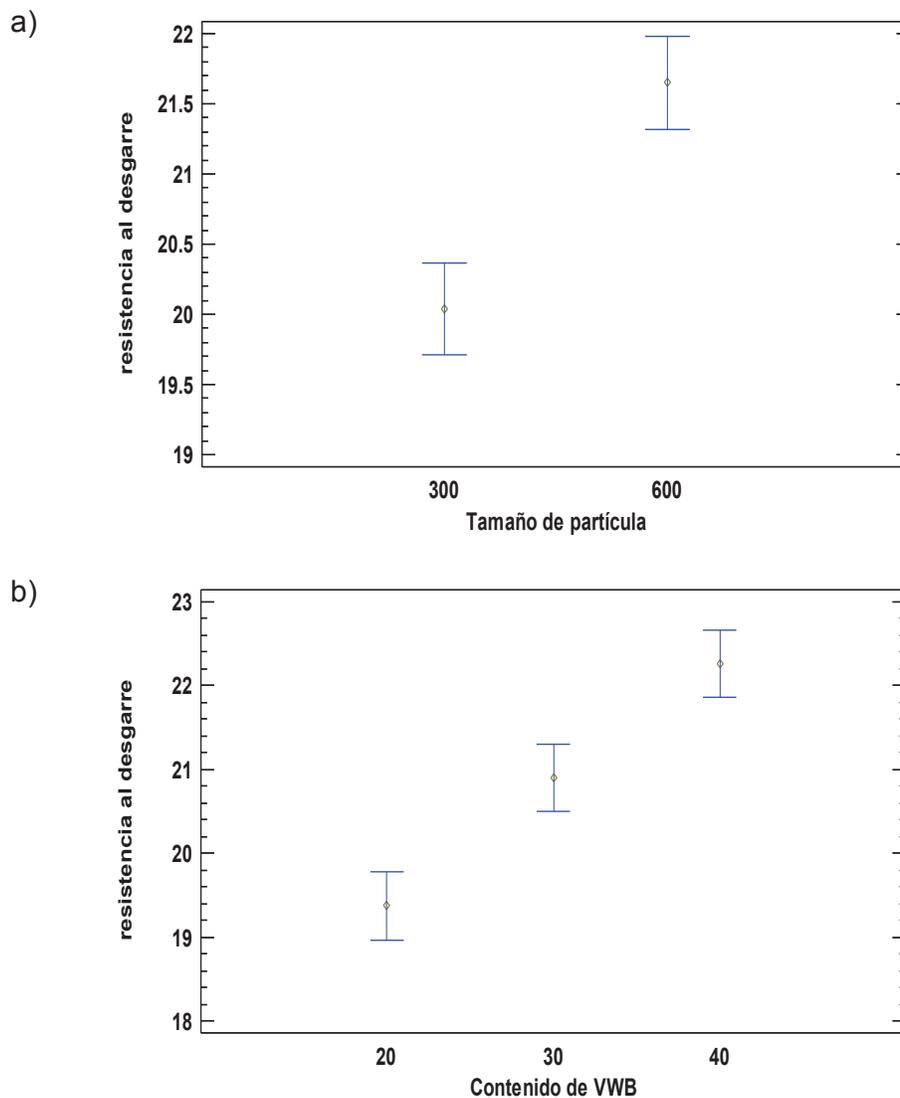
La Tabla 3.8 muestra un análisis de varianza para la resistencia al desgarre respecto a los diferentes factores presentes en el material compuesto.

**Tabla 3.8.** Análisis de varianza para la resistencia al desgarre del material compuesto

Fuente	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-P
<b>Efectos principales</b>			
A: tamaño de partícula	116,58	23,29	0,000
B: contenido de viruta	251,27	25,10	0,000
<b>Interacciones</b>			
AB	64,499	6,44	0,002

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de resistencia al desgarre en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que para este análisis los valores-P para el efecto del tamaño de partícula así como el correspondiente para el contenido de viruta, son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre resistencia al desgarre con un 95 % de nivel de confianza. Esta conclusión se cumple además para la interacción entre ambos factores.

La Figura 3.13 muestra una gráfica de medias para los resultados obtenidos respecto al tamaño de partícula y al contenido de VWB.



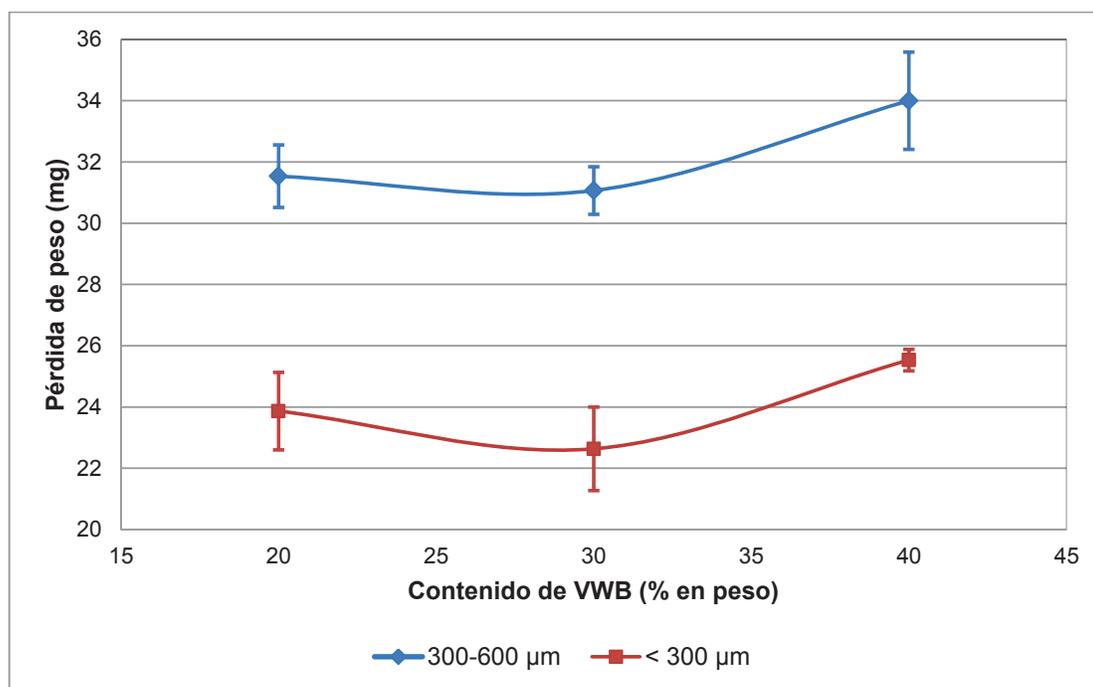
**Figura 3.13.** Gráfica de medias para la resistencia al desgarre respecto al a) tamaño de partícula b) contenido de VWB

La Figura 3.13 demuestra lo mencionado en la Tabla 3.8 respecto a la significancia del efecto del tamaño de partícula así como el efecto del contenido de las VWB en la resistencia al desgarre del material compuesto. Se puede notar que las medias obtenidas para esta propiedad no se solapan unas a otras, con lo que se puede señalar que la diferencia para estos factores de estudio es estadísticamente significativa.

Por lo tanto no se puede despreciar el efecto que tiene cada una de estas variables en las propiedades que alcanza el material compuesto.

### 3.3.3. RESISTENCIA A LA ABRASIÓN

La Figura 3.14 muestra un resumen de los resultados de la resistencia a la abrasión (pérdida de peso por efectos de abrasión) con las VWB con tamaños de partícula entre los 300 y 600  $\mu\text{m}$  y aquellas menores a 300  $\mu\text{m}$ . Los resultados de la prueba se encuentran tabulados en el ANEXO VII.



**Figura 3.14.** Pérdida de peso por abrasión respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula

De la Figura 3.14 se puede concluir que el porcentaje de virutas en el material compuesto no presenta un influencia notoria en la pérdida de peso por efectos de abrasión para cada uno de los tamaños de partícula estudiados, aunque en ambos casos el mayor desgaste se observa para un contenido del 40 %. Esto se debe principalmente a que mientras mayor es el contenido de virutas, mayor número de éstas quedan expuestas en la superficie del material, lo que hace que

se desprendan con mayor facilidad bajo el efecto del agente abrasivo. Para los contenidos de VWB correspondientes al 20 y 30 %, se observa que el desgaste es similar para cada tamaño de partícula, sin embargo existe una mínima diferencia. Esto se debe a que para el contenido del 20 % el desgaste lo sufre prácticamente solo la matriz, mientras que a un contenido del 30 % las virutas quedan totalmente cubiertas por la matriz y además se logra que estas también reciban una parte importante del efecto abrasivo. A partir de este punto se podría predecir una tendencia creciente del desgaste por abrasión con el aumento de contenido de virutas en el material compuesto..

También se puede concluir que mientras menor es el tamaño de partícula menor es el desgaste del material compuesto por efectos de abrasión. Esto debido a que mientras menor es el tamaño de las virutas más fácil es para la matriz recubrirlas, además existe mayor área de contacto entre la matriz y las virutas, de esta manera se logra que la unión entre las dos fases sea mejorada. Con la disminución en el tamaño de partícula se logra que éstas ocupen espacios que se generan y quedan vacíos cuando las partículas son más grandes (Fu et al., 2008, pp. 954, 955; McKenna y McCafferty, 2005, p. 348).

A continuación, en la Tabla 3.9 se describe el análisis ANOVA para el ensayo de resistencia a la abrasión.

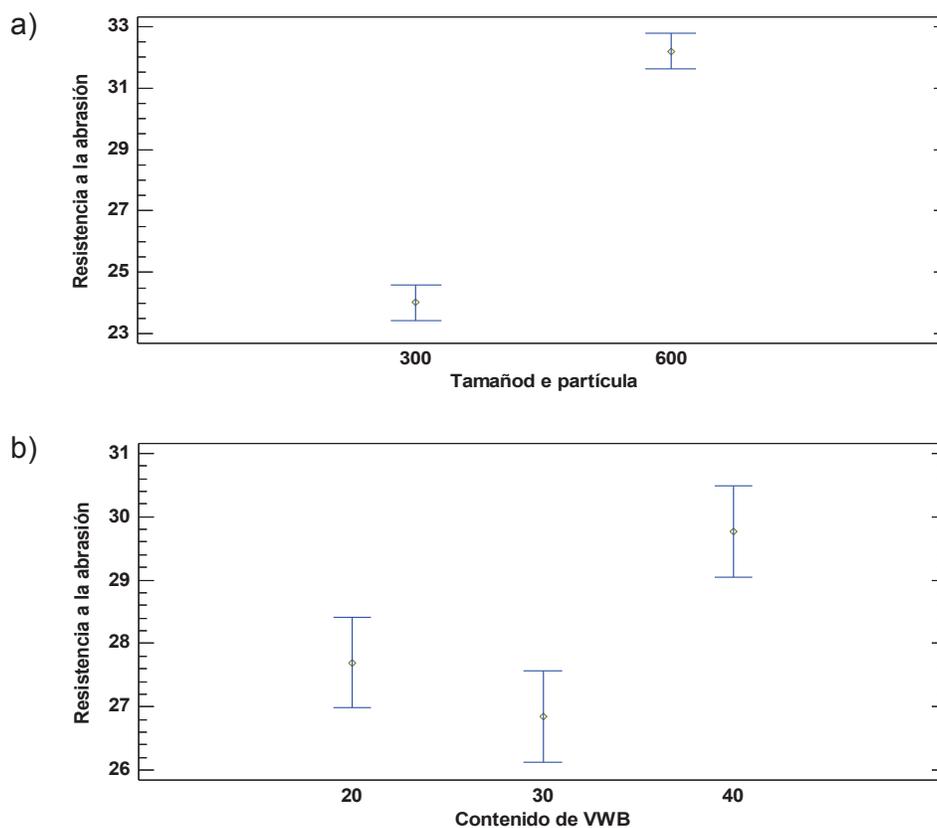
**Tabla 3.9.** Análisis de varianza para la resistencia a la abrasión del material compuesto

<b>Fuente</b>	<b>Suma de Cuadrados</b>	<b>Razón-F</b>	<b>Valor-P</b>
<b>Efectos principales</b>			
A: tamaño de partícula	0,000301761	233,42	0,0000
B: contenido de viruta	0,0000270011	10,44	0,0024
<b>Interacciones</b>			
AB	6,14444E-7	0,24	0,7921

La tabla ANOVA muestra un cálculo de la variabilidad de resistencia a la abrasión en contribuciones debidas al tamaño de partícula y el contenido de viruta en el

material compuesto. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Sabiendo que los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores, para este análisis se concluye que tanto el tamaño de partícula como el contenido de viruta en el material compuesto tienen un efecto estadísticamente significativo sobre resistencia a la abrasión con un 95 % de nivel de confianza, puesto que ambos valores-P son menores que 0,05. Para estos factores entonces queda eliminada la hipótesis nula. La interacción entre estos factores no tiene efecto estadísticamente significativo.

Para detallar lo anteriormente mencionado se puede observar la Figura 3.15, correspondiente a una gráfica de medias para la resistencia a la abrasión respecto al tamaño de partículas así como al contenido de VWB en el material compuesto.



**Figura 3.15.** Gráfica de medias para la resistencia a la abrasión respecto al a) tamaño de partícula b) contenido de VWB

En la Figura 3.15 (a) se puede observar que el tamaño de partícula tiene un efecto estadísticamente significativo en la resistencia a la abrasión del material compuesto, pues las medias obtenidas para esta propiedad se encuentran completamente distanciadas, por lo que su efecto no puede ser considerado como despreciable al intentar llevar este proyecto de elaboración de un material compuesto a una escala industrial, donde la población es mucho mayor. Por otro lado, en la Figura 3.15 (b), se muestran las medias obtenidas para el contenido de VWB en el material compuesto. Con este gráfico se confirma lo anteriormente mencionado, pues para los valores correspondientes al 20 y 30 %, se puede afirmar que las diferencias obtenidas no son estadísticamente significativas, por lo que su efecto se puede despreciar para estos dos valores, lo que no sucede cuando el valor aumenta hasta un 40 % de contenido de VWB.

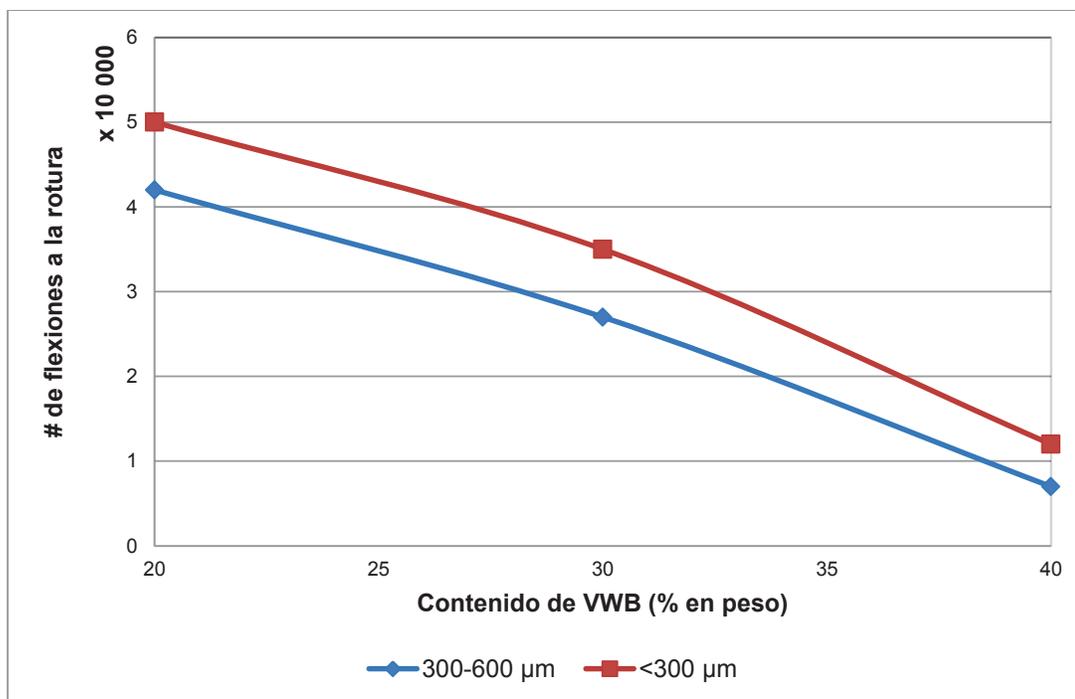
#### **3.3.4. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN CONTINUADA**

Los resultados del ensayo de flexión continuada se muestran resumidos en la Figura 3.16. Se reporta el número de flexiones a las que fue sometido el material antes de que este sufriera una rotura (fallo del material). Cabe mencionar que la rotura no se evidenció a simple vista, si no que fue observada con la ayuda de una lupa (cuentahílos) y una linterna.

En la Figura 3.16 se observa que el número de flexiones que soporta el material compuesto antes de presentar una rotura (quiebre) disminuye cuando el contenido de virutas aumenta. Esto se debe a que, como ya se mencionó antes, el material se vuelve más rígido cuando el contenido de virutas es mayor, lo que lo convierte en un material más frágil cuando esto sucede. En la flexión principalmente actúa la acción del plastificante contenido en la matriz de PVC, es por eso que mientras mayor es el porcentaje de la matriz en el material compuesto, se obtienen mejores resultados de flexión.

Se observa además una diferencia de resultados cuando se varía el tamaño de partícula, es así que se obtienen mejores resultados cuando el tamaño de

partícula es menor. Esto ocurre debido a que mientras menor es la partícula mejor es la dispersión de las mismas en la matriz de PVC.



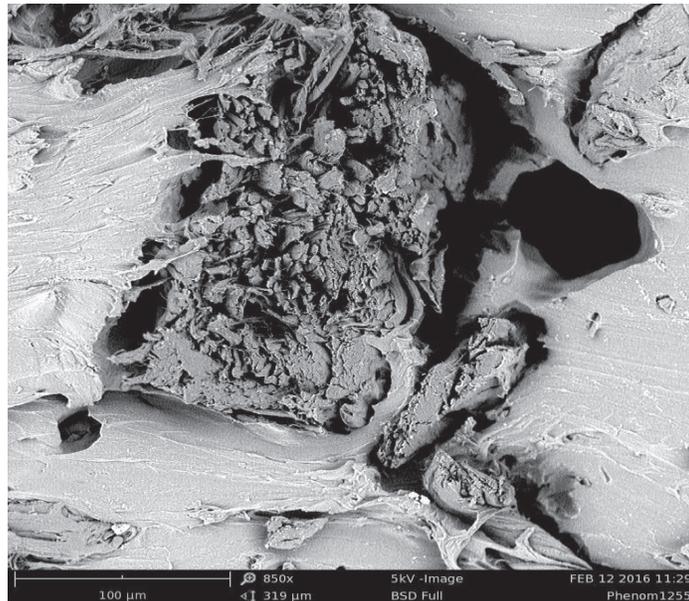
**Figura 3.16.** Número de flexiones continuadas a la rotura respecto al contenido de VWB para los distintos tamaños de partícula

En el trabajo de Posso (2004), se logró obtener un material con el 40 % de virutas que soportó 3 200 flexiones antes de su rotura. En el presente trabajo se nota una clara mejora de esta propiedad al cambiar el método de obtención del material compuesto, es así que para el mismo contenido el número mínimo de flexiones antes de que este se rompa alcanza un valor de 7 000 para un tamaño de partícula entre 300 y 600 µm y que además se ve mejorada al disminuir el tamaño de las VWB, pues al ser estas de un tamaño correspondiente a los <300 µm el número de flexiones a la rotura aumentan hasta las 12 000 flexiones.

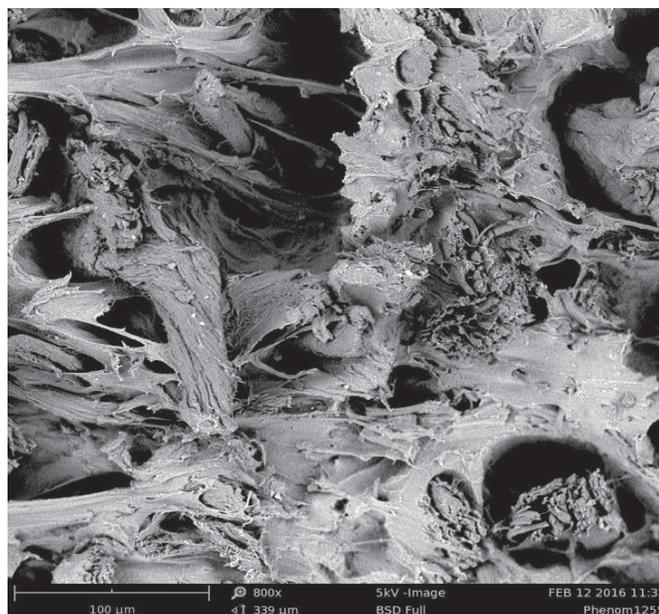
### 3.3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las figuras Figura 3.17, Figura 3.18 y Figura 3.19 muestran fotografías tomadas de la microscopía electrónica de barrido realizadas a los materiales compuestos

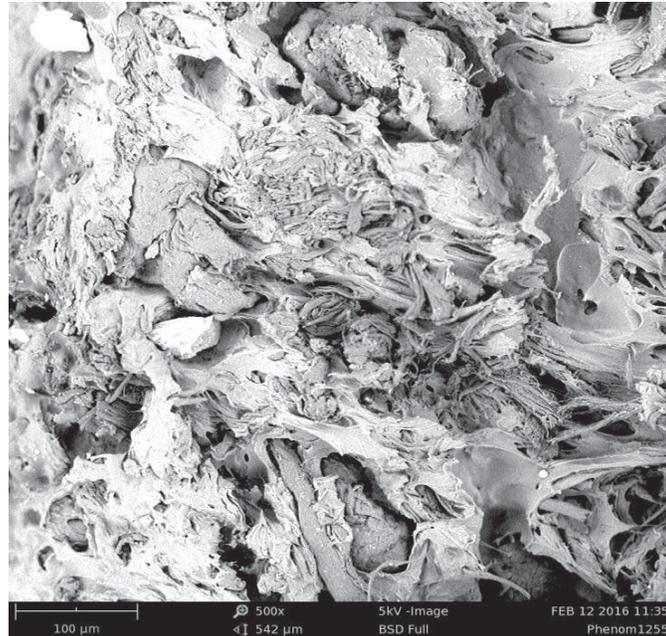
del 20, 30 y 40 % respectivamente con VWB menores a los 300  $\mu\text{m}$ . El barrido fue realizado con una resolución de 100  $\mu\text{m}$ . Las figuras mencionadas muestran un resultado del análisis del corte transversal del material compuesto.



**Figura 3.17.** SEM para el material compuesto formulado con el 20 % de VWB de tamaño < 300  $\mu\text{m}$



**Figura 3.18.** SEM para el material compuesto formulado con el 30 % de VWB de tamaño < 300  $\mu\text{m}$



**Figura 3.19.** SEM para el material compuesto formulado con el 40 % de VWB de tamaño < 300 μm

En las figuras descritas se puede observar que hay cierta deficiencia en la compatibilización entre la matriz de PVC y las VWB, ya que se observa espacios vacíos en la interface entre ambos materiales. Esta deficiencia puede explicarse principalmente por la diferencia de carácter hidrófilo de la matriz y las VWB. Al presentar la matriz un comportamiento hidrofóbico y al ser las VWB más hidrofílicas, brindan una idea de los grupos polares que presentan cada una de ellas en su estructura, con lo que se puede afirmar que su compatibilidad y unión se ven afectadas por este motivo (Wilkes et al., 2005, p. 260).

Los espacios vacíos que existen en la interface del material pueden ser los principales causantes de la falla del material en las pruebas mecánicas a las que se ve expuesto, principalmente en las pruebas de tracción y desgarre, pues la unión entre las diferentes fases es de suma importancia en estos tipos de esfuerzo (Fu et al., 2008, p. 941).

Para mejorar este aspecto, que afecta principalmente al proceso de mezcla de las fases, se puede realizar ciertas modificaciones a las VWB para eliminar o al menos disminuir su carácter hidrofílico, mediante la modificación de su superficie

con la ayuda de agentes de acoplamiento o agentes compatibilizantes.

Al utilizar estos agentes, la energía de superficie de la fibra se aproxima a la del polímero fundido (matriz de PVC), de tal manera que la humectación y el trabajo de adhesión se maximizan. Además, si se añaden agentes de acoplamiento que sean capaces de reaccionar con ambas fases del material compuesto y formar un puente químico en la interface del mismo, el valor de las propiedades mecánicas se incrementarían (Wilkes et al., 2005, pp. 260-263).

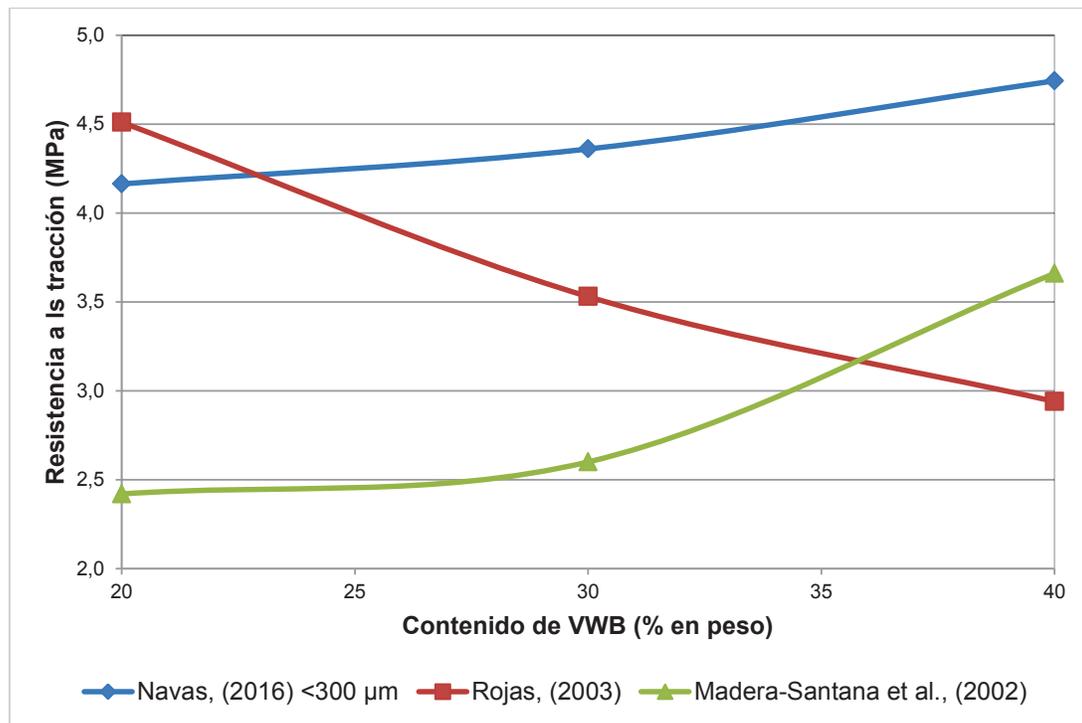
### **3.3.6. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS CON TRABAJOS ANTERIORES**

Las figuras presentadas a continuación muestran una comparación de ciertas propiedades mecánicas para los materiales compuestos que fueron obtenidos a partir de VWB. Los trabajos considerados para la comparación fueron los siguientes: a) *“Production of leather-like composites using short leather fibers. II. Mechanical Characterization”* realizado por Madera-Santana, Aguilar-Vega, Márquez, Vázquez, Richardson y Cruz, (2002). b) *“Materiales compuestos a partir de matriz vinílica y refuerzos fibrosos recuperados de desechos de curtiembre”* realizado por Rojas, (2003). Para la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo, se tomará como referencia el material compuesto formulado con VWB de un tamaño de partícula menor a los 300  $\mu\text{m}$ .

Como se puede observar en la Figura 3.20, los resultados en los tres trabajos analizados son diferentes en cuanto al valor de resistencia a la tracción para cada uno de los porcentajes de VWB evaluados. El presente trabajo, así como el correspondiente realizado por Madera-Santana et al., (2002), muestran una tendencia similar respecto al comportamiento del material cuando se aumenta el contenido de virutas, de manera que la resistencia a la tracción crece al aumentar dicho contenido.

Este comportamiento está conforme a lo explicado en la sección 3.3.1, donde se

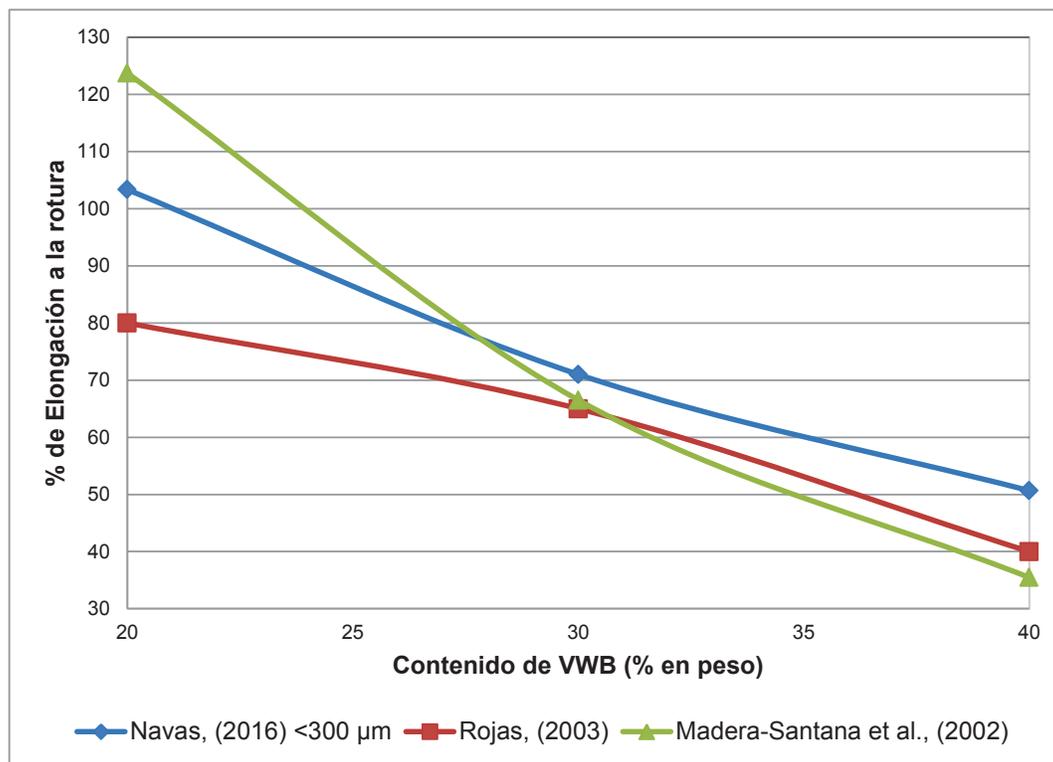
indica que los resultados concuerdan con lo indicado en bibliografía, pues se menciona que al aumentar el refuerzo el material se vuelve más rígido y por ende la resistencia a la tracción también aumenta.



**Figura 3.20.** Comparación de resultados con otras investigaciones para la resistencia a la tracción respecto al contenido de VWB

Sin embargo, en el trabajo de Rojas, (2003); se puede notar que el comportamiento es totalmente contrario, pues la resistencia a la tracción decrece cuando el contenido de virutas aumenta. Este es un fenómeno que solo puede ser explicado por una deficiencia en el método de procesamiento del material, lo que provocó una mala dispersión de las VWB en la matriz de PVC, de tal manera que a medida que aumenta el contenido de VWB solo se consigue formar más puntos de fallo del material.

Los resultados de elongación a la rotura, para los tres trabajos presentados en la Figura 3.21, muestran una tendencia similar pues se observa que a medida que el contenido de VWB aumenta en el material compuesto, este logra elongarse cada vez menos antes de presentar un fallo.



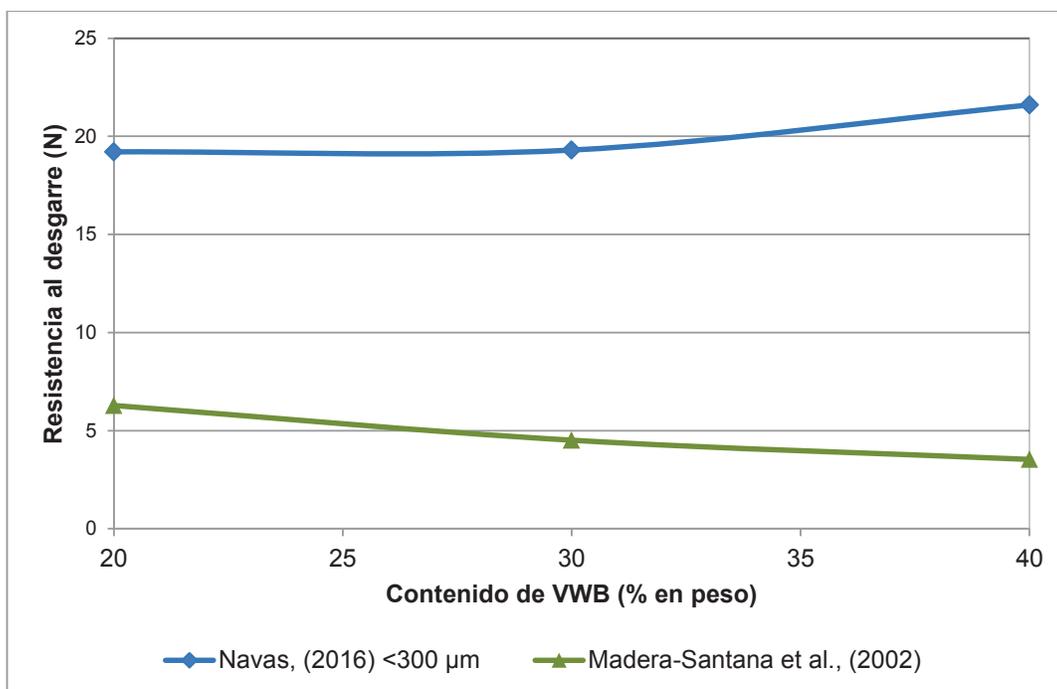
**Figura 3.21.** Comparación de resultados con otras investigaciones para la elongación a la rotura respecto al contenido de VWB

Otro aspecto muy importante que se puede observar, es que en los tres trabajos se logran valores bastante cercanos de elongación para los contenidos de VWB correspondientes al 30 y 40 %; y que solo existe una diferencia notable cuando el contenido de VWB es del 20 %. Esto puede explicarse debido a la diferencia de métodos de procesamiento que existe entre los tres trabajos comparados. Cabe mencionar que en el trabajo de Rojas, (2003), el método utilizado correspondió a un moldeo por compresión, el método de mezclado fue mediante una agitación mecánica. Mientras que en el trabajo de Madera-Santana et al., (2002), el método de procesamiento fue el de extrusión.

Al analizar los valores de resistencia a la tracción y de elongación a la rotura de los trabajos comparados con los que presenta la matriz sin refuerzos según Rojas (2003), cuyos valores fueron 15,52 MPa y 248,07 %, se nota que en todos existe una disminución considerable de dichas propiedades (pp. 181, 185).

Este fenómeno se puede explicar debido a que a medida que se incorpora VWB en la matriz, estas generan pequeños puntos de fallo, ya sea por deficiencia en la unión entre las fases o por la acumulación de esfuerzo en cada una de ellas.

En la Figura 3.22 se comparan los resultados obtenidos para la resistencia al desgarre con el trabajo de Madera-Santana et al., (2002). En la presente investigación los resultados son mejores, puesto que existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos para cada una de las composiciones estudiadas, esto se debe principalmente al efecto que tiene el método de incorporación de las VWB a la matriz de PVC. En el trabajo de Madera-Santana et al., (2002), se utiliza un proceso de extrusión y luego para su moldeo se utiliza el método de compresión. En el presente trabajo la incorporación y el moldeo se hacen a la par con la ayuda de los rodillos calefactados que posee el molino. Esto ayuda notablemente en las diferentes propiedades mecánicas del material compuesto pues la distribución de las partículas en el mismo es claramente mejorada.



**Figura 3.22.** Comparación de resultados con otras investigaciones para la resistencia al desgarre respecto al contenido de VWB

Esta afirmación se validó en las pruebas preliminares del presente trabajo, donde se realizaron pruebas de mezclado en un reómetro mientras que el moldeo se realizó por compresión con la ayuda de una prensa calefactada. En el moldeo por compresión existen ciertas dificultades, pues si bien las partículas quedan distribuidas uniformemente en la matriz en el proceso de mezclado por extrusión; el material debe ser peletizado antes de poder ser moldeado, lo que implica trabajar con un material frío y solidificado. Cuando se moldea el material, en ciertas zonas se forman aglomeraciones de las VWB, lo que da como resultado puntos de fallo del material aparte de defectos en la apariencia.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. CONCLUSIONES

1. La incorporación de las VWB en la matriz de PVC, cuando se utiliza el molino de rodillos lisos para la elaboración del material compuesto, hace que dicha matriz se vuelva más manejable respecto a otros métodos probados como el prensado y la extrusión; además que sea posible el procesamiento cuando se trabaja a altas temperaturas, específicamente a 170 °C.
2. Las virutas de “*Wet-blue*” presentaron una distribución de tamaños heterogénea con una mayor proporción perteneciente a tamaños mayores a los 1 000 µm.
3. La molienda de las VWB permitió obtener una fracción del 70 % de material con un tamaño de partícula menor a los 600 µm.
4. La máxima incorporación de virutas de “*Wet-Blue*” que se logró con el proceso planteado en esta investigación correspondió al 40 %. Cuando se superó este porcentaje no se consiguió procesar el material.
5. El material compuesto puede ser procesado en un rango de temperaturas de 140 a 170 °C, sin embargo los mejores resultados de tracción se obtuvieron para los materiales elaborados a 170 °C.
6. El análisis TGA demostró que las VWB pueden ser procesadas hasta una temperatura de 300 °C sin presentar cambios significativos en su estructura.
7. La resistencia a la tracción del material compuesto aumenta con el contenido de VWB, es así que el mayor valor de tracción correspondiente a 5,51 MPa, se alcanzó para un contenido de 40 % con las VWB entre 300 y 600 µm.

8. La elongación a la rotura disminuye con el aumento de contenido de VWB en el material compuesto. El máximo valor alcanzado correspondió a 106,8 %, el cual fue alcanzado por el material elaborado al 20 % de VWB con tamaños de partícula menores a los 300  $\mu\text{m}$ .
9. La mayor resistencia al desgarre la presentó el material elaborado al 40 % de VWB entre los 300 y 600  $\mu\text{m}$ , el valor alcanzado fue de 22,93 N.
10. Se consiguió mejorar la resistencia a la flexión continuada del material compuesto respecto a los valores alcanzados en el trabajo de Posso, (2004), en el cual se registra un máximo de 6 500 flexiones antes de la rotura del material.
11. El material que al tacto y visualmente se asemeja a un cuero sintético como aquel presente en los tapices, corresponde al formulado con el 30 % de VWB. Dicho material presentó los siguientes valores máximos en las propiedades mecánicas evaluadas: resistencia a la tracción (4,81 MPa); elongación a la rotura (71 %); resistencia al desgarre (22,5 N); pérdida de peso por abrasión (22,63 mg); resistencia a la flexión continuada (35 000 flexiones antes de su rotura).

## 4.2. RECOMENDACIONES

1. Mejorar las propiedades del material compuesto mediante el uso de agentes compatibilizantes en la formulación de la matriz de PVC, o a su vez realizar una modificación de la superficie de las virutas de *“Wet-Blue”*. Una alternativa que se puede probar con este fin es el *“Grafting”* de polímeros. Por estudios anteriores se recomienda empezar con el polimetilmetacrilato.
2. Estudiar el efecto del cambio de plastificante en las propiedades finales del material. Se podría intentar con plastificantes ftálicos como: DIBP, DEHP y DBP entre otros.

3. Analizar el efecto del cambio de proporción ESBO/DOP en la formulación de la matriz de PVC.
4. Como parte final de este trabajo se incorporó un tejido en la parte posterior del material compuesto, con lo que se notó una mejora de las propiedades. Se recomienda evaluar el tipo de tejidos o no tejidos que pueden ser incorporados en el material compuesto así como el método de incorporación.
5. Realizar el correspondiente análisis económico del proyecto para evaluar la factibilidad de llevarlo a un nivel industrial.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Álvarez, D. C. V., González, H. D. Z., Álvarez, H. F. R., & Carvajal, M. C. V. (2007). Competitividad sectorial internacional: Caso: sector del cuero y del calzado. *Entramado*, 3(1), 24-49.
2. Aragón, M. y Álzate, A. (2004). Proyecto Gestión Ambiental en la Industria de Curtiembre en Colombia. *Bogotá DC: Centro Nacional de Producción más Limpia-Sistema de Referenciación Ambiental (SIRAC) para el Sector Curtiembre en Colombia*, 13-26.
3. ASTM D1895. (2010). Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials. Estados Unidos.
4. ASTM D882. (2012). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic. Estados Unidos.
5. ASTM D1921. (2012). Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials<sup>1</sup>. Estados Unidos.
6. ASTM D1004. (2013). Standard Test Method for Tear Resistance (Graves Tear) of Plastic Film and Sheeting. Estados Unidos.
7. Bagherpour, S. (2012). *Fibre Reinforced Polyester Composites*. INTECH Open Access Publisher.
8. Berard, M. (2005). PVC Applications, their Standards and Regulations, and Starting Formulations. *PVC Handbook*.
9. Besednjak, A. y Dietrich, A. B. (2009). *Materiales compuestos* (Vol. 100). Univ. Politécnica de Catalunya. Recuperado de: [https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=gMSg5rURr6sC&oi=fnd&pg=PA7&dq=Materiales+compuestos+Besednjak&ots=B0q17cKN7t&sig=C6NiMlu\\_WwCAZHxXhDLBt1TPHq4#v=onepage&q=Materiales%20compuestos%20Besednjak&f=false](https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=gMSg5rURr6sC&oi=fnd&pg=PA7&dq=Materiales+compuestos+Besednjak&ots=B0q17cKN7t&sig=C6NiMlu_WwCAZHxXhDLBt1TPHq4#v=onepage&q=Materiales%20compuestos%20Besednjak&f=false). (Septiembre, 2015).

- 10 Black, M., Canova, M., Rydin, S., Scalet, B. M., Roudier, S. y Sancho, L. D. (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. *European Commission Database*, 46.
- 11 Campbell, F. C. (2010). *Structural composite materials*. ASM international. Recuperado de: [https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=D3Wta8e07t0C&oi=fnd&pg=PR1&dq=Introduction+to+Composite+Materials+campbell&ots=T\\_\\_ghDXap7&sig=4RH7XNddlUX7WuGruKEdAu5rIZM#v=onepage&q=Introduction%20to%20Composite%20Materials%20campbell&f=false](https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=D3Wta8e07t0C&oi=fnd&pg=PR1&dq=Introduction+to+Composite+Materials+campbell&ots=T__ghDXap7&sig=4RH7XNddlUX7WuGruKEdAu5rIZM#v=onepage&q=Introduction%20to%20Composite%20Materials%20campbell&f=false). (Septiembre, 2015).
- 12 Charrier, J. M. (2006). *Polymeric materials and processing: plastics, elastomers, and composites*.
- 13 Covington, A. (2011). *Tanning chemistry: The science of leather*. (1ra. ed.). Cambridge, Reino Unido: Royal Society of Chemistry Publishing.
- 14 Daniels, P. (2009). A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *Journal of vinyl and additive technology*, 15(4), 219-223.
- 15 De Almeida, L., Bonse, B., Ambrósio, J. y Bettini, S. (2011). *Natural Fiber Polymer Composites Technology Applied to the Recovery and Protection of Tropical Forests Allied to the Recycling of Industrial and Urban Residues*. INTECH Open Access Publisher.
- 16 Elias, X. (2012). *Reciclaje de Residuos Industriales: Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora*. Madrid, España: Díaz de Santos.
- 17 Engineers India Research Institute (EIRI). (2012). *Technology of PVC Compounding and Its Applications*. Nueva Delhi, India: EIRI.
- 18 EPA. (1992). *Method 1311: Toxicity Characteristics Leaching Procedure*, Recuperado de: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>. (Julio, 2015).

- 19 Eyring, G. y Bull, T. (2008). Polymer Matrix Composites. En *Advanced materials by design* (73-94). Estados Unidos: DIANE Publishing.
- 20 Ferreira, M. J., Almeida, M. F. y Freitas, F. (2010). New leather-and rubber-waste composites for use in footwear. *Society of Plastics Engineers, Plastic Research Online*.
- 21 FLACSO-MIPRO. (2011). Ropa de vestir de cuero para exportación. *Boletín mensual de análisis sectorial de MIPYMES*. 1(12), 2-3.
- 22 Fu, S. Y., Feng, X. Q., Lauke, B. y Mai, Y. W. (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 39(6), 933-961.
- 23 Fundación Gas Natural y Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable. (2006). Análisis de las Variables del Negocio del Cuero y su Relación con los Aspectos Ambientales. Marzo, 2015, de Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de Argentina Sitio web: <http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/UPLCS/File/Analisis%20variables%20del%20cuero.pdf>.
- 24 Gachter, R. y Muller, H. A. R. V. E. R. (2009). *Plastics Additives Handbook: Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*. Hanser.
- 25 Germillac, M. (2007). Guía para el control y prevención de la contaminación industrial en curtiembres. *Procesos Industriales Virtual Pro*, (62), 4-22.
- 26 Gnauck, B. y Fründt, P. (2006). *Iniciación a la química de los plásticos: Leichtverständliche Einführung in die Kunststoffchemie*. Hanser.
- 27 Hodgkinson, J. M. (Ed.). (2000). *Mechanical testing of advanced fibre composites*. Elsevier.

- 28 Hylton, D. C. (2004). *Understanding plastics testing* (Vol. 27). Hanser Publishers
- 29 Índigo Química, (2013). *La piel y su estructura*. Recuperado de: [http://www.indigoquimica.net/pdf/biblioteca/enciclopedia/Capitulo\\_01\\_Estructura\\_de\\_la\\_piel.pdf](http://www.indigoquimica.net/pdf/biblioteca/enciclopedia/Capitulo_01_Estructura_de_la_piel.pdf). (Septiembre, 2015).
- 30 INEN 1807. (1991). Cueros. Determinación de la resistencia a la flexión. Ecuador.
- 31 Italian Leather Group. (2012). *Proceso Productivo del Cuero*. Recuperado de: <http://www.italianleathergroup.it/es/homepage.html>. (Marzo, 2015).
- 32 Jennings, T. y Starnes Jr, W. (2005). PVC stabilizers and lubricants. *PVC handbook*, 95-166.
- 33 Kanagaraj, J., Velappan, K. C., Chandra Babu, N. K., & Sadulla, S. (2006). Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment-A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 65(7), 541-548.
- 34 Lillo, J. C., Provencio, E. y de Nava, C. (2004). Manual de Procedimientos para el Manejo Adecuado de los Residuos de la Curtiduría, 5-59.
- 35 Madera-Santana, T., Torres, A. y Lucero, A. (1998). Extrusion and mechanical characterization of PVC-leather fiber composites. *Polymer composites*, 19(4), 431-439.
- 36 Madera-Santana, T., Aguilar-Vega, M., Márquez, A., Vázquez, F., Richardson, M. y Cruz, J. (2002). Production of leather-like composites using short leather fibers. II. Mechanical characterization. *Polymer composites*, 23(6), 991-1002.
- 37 McKenna, A. y McCafferty, D. F. (2005). Effect of particle size on the compaction mechanism and tensile strength of tablets. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 34(6), 347-351

- 38 Méndez, R., Vidal, G., Lorber, K. y Márquez, F. (2007). Producción limpia en la industria de curtiembre. Santiago de Compostela, Universidad Santiago de Compostela.
- 39 Ministerio del Ambiente. (2012). La industria de los cueros (a base de sales de cromo, con agentes vegetales). *Estudio para conocer los potenciales impactos ambientales y vulnerabilidad relacionada con las sustancias químicas y tratamiento de desechos peligrosos en el sector productivo del Ecuador*, 1, 126-247. Recuperado de: <http://www.ambiente.gob.ec>. (Octubre, 2015).
- 40 Ministerio del Medio Ambiente y Bosques del Gobierno de la India. (2010). About Leather/Skin/Hide Processing Industry Including Process and Pollution Control Technologies. En *Technical EIA Guidance Manual for Leather/Skin/Hide Processing Industry* (35-63). Nueva Delhi: IL&FS Environment.
- 41 Nahar, S., Khan, M. A., Khan, R. A., Abdullah, E. C. B., Khan, M. J. H., Islam, R. y Nahar, U. H. B. (2013). An Approach to Utilize Crust Leather Scrapes, Dumped into the Land, for the Production of Environmental Friendly Leather Composite. *Engineering Journal*, 17(3), 17-24.
- 42 Ozgunay, H., Colak, S., Mutlu, M. M. y Akyuz, F. (2007). Characterization of leather industry wastes. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(6), 867.
- 43 Pan, R. y Wati, D. (2006). Tear resistance of sparsely reinforced elastomer sheets. *Polymer composites*, 17(3), 486-491.
- 44 Posso, V. (2004). *Materiales compuestos a partir de matriz vinílica y refuerzos fibrosos recuperados de desechos de curtiembre parte II*. (Proyecto de titulación previo a la obtención de título de Ingeniero Químico publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- 45 Ravichandran, K., & Natchimuthu, N. (2005). Natural rubber: leather

- composites. *Polímeros*, 15(2), 102-108.
- 46 Rojas, R. (2003). *Materiales compuestos a partir de matriz vinílica y refuerzos fibrosos recuperados de desechos de curtiembre*. (Proyecto de titulación previo a la obtención de título de Ingeniero Químico publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- 47 Senthil, R., Vedakumari, S. W., Hemalatha, T., Das, B. N., & Sastry, T. P. (2015). Leather fibres as reinforcement for epoxy composites: A novel perspective. *Fibers and Polymers*, 16(1), 181-187.
- 48 Schneider, A., Flores, H., Retamar, J., Orué, S., Belis, E., & Lacoste, A. (2012). Aglomerado de virutas de cuero. Influencia de la presión de moldeo sobre sus propiedades. *VII Congreso de Medio Ambiente /AUGM* (p. 4). La Plata, Argentina.
- 49 Sundar, V. J., Raghavarao, J., Muralidharan, C. y Mandal, A. B. (2011). Recovery and utilization of chromium-Tanned Proteinous wastes of leather making: A review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 41(22), 2048-2075.
- 50 Titow, W. V. (2012). *PVC plastics: properties, processing, and applications*. Springer Science & Business Media.
- 51 Uribe, A. y Perilla, J. (2009). Optimización de formulaciones de PVC flexible: sistema plastificante DOP-ESBO. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 10(3), 139-152.
- 52 U.S Congress Office of Technology Assessment. (2008). *Advanced Materials by Design*. U.S. Government Printing. Recuperado de: [https://books.google.com.ec/books?id=culh1Qb7xc8C&printsec=frontcover&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.ec/books?id=culh1Qb7xc8C&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false). (Septiembre, 2015).
- 53 Vargas, P., Castellanos, J., Muñoz, J., Sánchez, P., Tijerina, L., López, R. y

- . Ojodeagua, J. (2008). Efecto del tamaño de partícula sobre algunas propiedades físicas del tezontle de Guanajauto, México. *Agricultura técnica en México*, 34(3), 323-331.
- 54 Villagrán, E., Cuello, S. y Vera, T. (2012). Curtido Orgánico y Artesanal de Cueros. En R. Solano (Presidencia), Curso de Curtido Orgánico y Artesanal de Cueros. Curso llevado a cabo en La Rioja, Argentina
- 55 Villavicencio, L. (2013). Esfuerzo público-privado logró la reactivación del sector cuero y calzado. *País Productivo, Revista del Ministerio de Industrias y Productividad*, 5(1), 8.
- 56 Wilkes, C. E., Summers, J., W. y Daniels, C., A. *PVC Handbook*. Munich: Hanser.
- 57 Zhu, H., Jiang, X. Yan, J., Chi, Y. y Cen, K. (2008). TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 82(1), 1-9.

## **ANEXOS**

## ANEXO I

## MODELO DE ENCUESTA REALIZADA EN LAS CURTIEMBRES

## HOJA DE DATOS DE LA EMPRESA



**ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**  
**CENTRO DE INVESTIGACIONES APLICADAS A POLÍMEROS**  
**RECICLAJE DE VIRUTAS PROVENIENTES DE LAS ETAPAS DE LIJADO Y REBAJADO DEL PROCESO DE**  
**CURTICIÓN DEL CUERO**  
**(PIMI-14-15)**



Responsable del proyecto: _____				Fecha: _____							
Razón Social:											
Nombre Comercial:											
Gerente General:		Representante Legal:									
Persona de contacto:		Cargo:									
E-mail:											
Página en la internet:											
Rama de actividad:											
Tipo de industria:		Micro:		Pequeña:		Mediana:		Artesanal:			
		Otra:									
Principales productos o servicios:											
Dirección de la Planta Industrial:											
Ciudad:						Provincia:					
Teléfonos:						FAX:					
Dirección de la Oficina Principal:											
Ciudad:						Provincia:					
Teléfonos:						Fax:					
Fecha del inicio de funcionamiento de la planta industrial:											
Régimen de funcionamiento:		horas/ día		días/ mes		meses/año					
Volumen de producción:				No. de pieles				dm <sup>2</sup>			
Volumen de materia prima:				No. de pieles				día/mes/año			
Proceso de rebajado:		SI		NO		Cuantificación de residuos:		SI		NO	
Frecuencia:						Volumen:					
Proceso de lijado:		SI		NO		Cuantificación de residuos:		SI		NO	
Frecuencia:						Volumen:					
Observaciones:											

## ANEXO II

### EJEMPLO DE CÁLCULO PARA LA TOMA DE MUESTRAS EN LAS CURTIEMBRES

Para el ejemplo tomaremos la producción de Curtiduría Hidalgo, Correspondiente a 1 000 pieles mensuales. Los datos de producción que se encuentran detallados en la tabla, son los correspondientes a los obtenidos en la encuesta detallada en el ANEXO I.

**Tabla AII. 1.** Datos de producción mensual de pieles en las empresas curtidoras encuestadas

Empresa	Producción (#pieles/mes)
Tenería Neogranadina	450
Curtiduría Martínez	700
Curtiduría Hidalgo	1 000
Curtpiel Castro	1 000
Maquiladora Bombillo*	1 000
Tenería Ecuapiel	1 200
Raspado de pieles*	4 000

Total pieles = 450 + 700 + 1 000 + 1 000 + 1 000 + 1 200 + 4 000 = **9350**

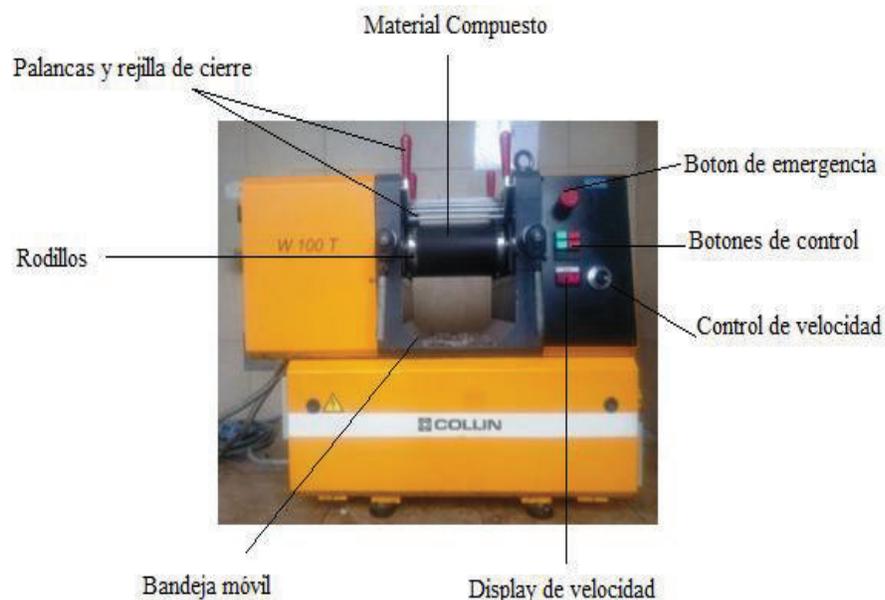
Porcentaje de producción(%) =  $\frac{1\ 000}{9350} \times 100 = \mathbf{10,70}$

Muestra tomada = Aprox(10,70)  $\approx$  **11**

### ANEXO III

#### DIAGRAMA DEL MOLINO DE RODILLOS LISOS

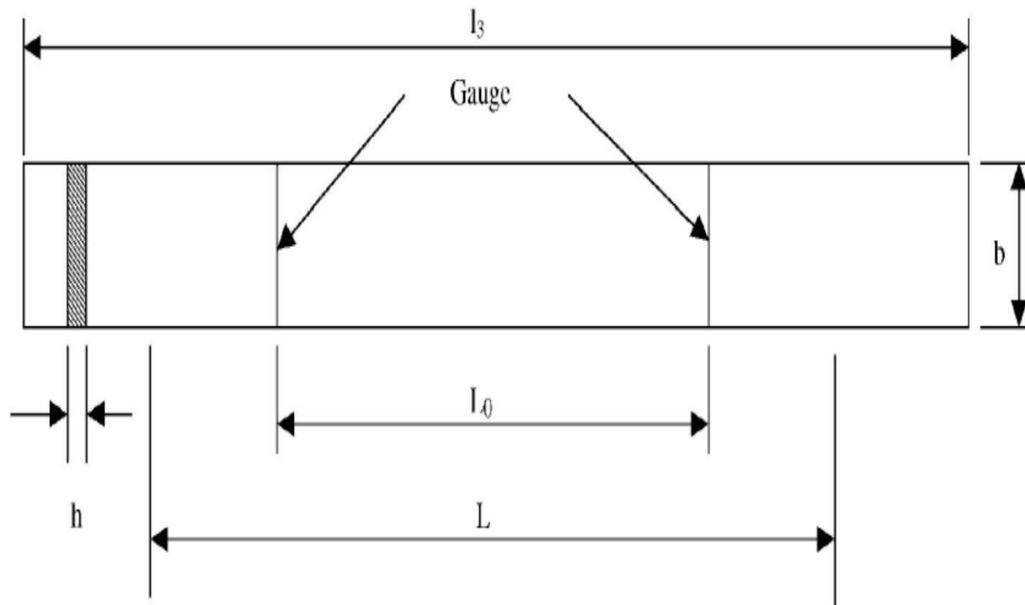
A continuación se muestra un diagrama del molino de rodillos lisos, equipo que fue utilizado para la realización del material compuesto de VWB. Este molino es utilizado principalmente para la formulación de cauchos. Consta de dos rodillos móviles en la parte central los cuales pueden girar a una velocidad que puede ser ajustada por el usuario en un rango de 1 a 15 RPM. La distancia entre rodillos debe ser ajustada de manera manual mediante unas palancas de ajuste graduadas que tienen una precisión de 0,1 mm. El equipo consta además con tres sistemas de seguridad y bloqueo del equipo para evitar accidentes: a) botón de emergencia, b) botones de control y c) palancas de cierre de las rejillas. La alimentación del material a ser procesado en este equipo se efectúa de manera manual por la parte superior del equipo, directamente hacia los rodillos en rotación. Si el material no se adhiere inmediatamente a los rodillos, este consta de una bandeja móvil en la parte inferior de los rodillos, en la cual caerá el material que deberá ser alimentado nuevamente al molino hasta que se cumpla el tiempo de procesamiento.



**Figura AIII. 1.** Molino de rodillos lisos

## ANEXO IV

## DIAGRAMAS DE LAS PROBETAS UTILIZADAS PARA LAS PRUEBAS MECÁNICAS



Dónde:

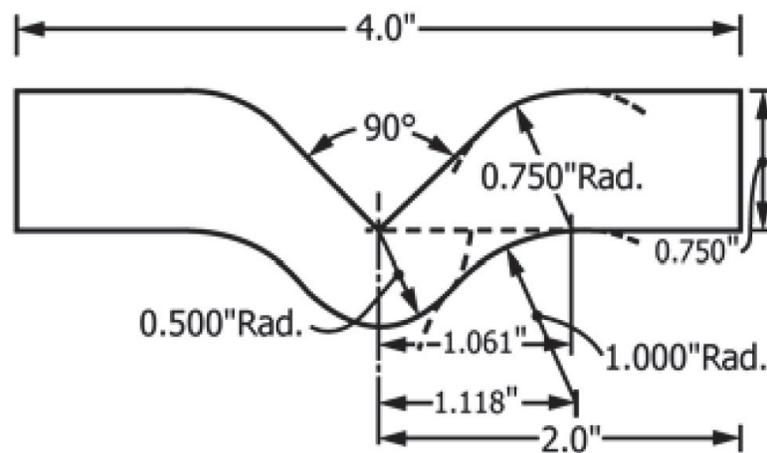
$b$ , ancho: 12 mm

$h$ , espesor:  $\leq 1$  mm

$l_3$ , largo total de la probeta:  $\geq 10$  mm

$l_0$ , depende del material a ensayar

**Figura AIV. 1.** Probeta rectangular o tipo cinta según la norma ASTM D882-12 (ASTM, 2012)



**Figura AIV. 2.** Probeta para ensayo de desgarre según la norma ASTM D1004-13 (ASTM, 2013)

## ANEXO V

## RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE TOXICIDAD TCLP



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



## RESULTADO DE ANALISIS

**Solicitante:** José Luis Navas  
**Referencia:** RM - 8484  
**Fecha:** 30-03-16  
**Muestra:** Dos muestras líquidas (Proyecto PIMI 14-15)  
**Método:** Absorción Atómica

Muestra	Determinación	Resultados
M1	Cromo Cadmio Plata Plomo Bario Arsénico Mercurio Selenio	2,02 mg/L 0,02 mg/L 0,01 mg/L 0,06 mg/L <0,1 mg/L <0,1 ug/L <0,1 ug/L <0,1 ug/L
M2	Cromo Cadmio Plata Plomo Bario Arsénico Mercurio Selenio	0,23 mg/L 1,25 mg/L 0,02 mg/L 0,01 mg/L <0,1 mg/L <0,1 ug/L <0,1 ug/L <0,1 ug/L

  
 Ing. Ernesto de la Torre Ch. Ph.D.  
 Jefe de Departamento (E)



  
 MSc. Evelyn Criollo T.  
 Jefe de Laboratorio

## ANEXO VI

**RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA TRACCIÓN PARA LA  
SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN**

**Tabla AVI. 1.** Resultados de resistencia a la tracción para una temperatura de 140 °C

Velocidad de rotación (RPM)	5	10	15
	Resistencia a la tracción (MPa)		
Repetición 1	2,98	3,44	3,84
	2,78	3,89	4,11
	2,87	3,85	3,86
	2,96	3,98	3,92
	3,15	3,88	4,12
Repetición 2	3,39	3,70	3,74
	3,25	3,78	3,95
	3,29	3,52	3,77
	3,28	3,58	4,02
	3,13	3,48	3,72
Repetición 3	3,19	3,73	3,65
	3,42	3,56	3,62
	2,82	3,81	3,89
	2,95	3,80	3,74
	3,15	3,75	3,86
<b>Promedio</b>	<b>3,11</b>	<b>3,72</b>	<b>3,85</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>±0,20</b>	<b>±0,16</b>	<b>±0,15</b>

**Tabla AVI. 2.** Resultados de resistencia a la tracción para una temperatura de 150 °C

Velocidad de rotación (RPM)	5	10	15
	Resistencia a la tracción (MPa)		
<b>Repetición 1</b>	3,76	4,04	4,18
	3,68	4,08	3,89
	3,64	3,81	4,47
	3,77	4,17	4,04
	3,62	3,84	4,10
<b>Repetición 2</b>	3,75	4,11	3,72
	3,65	3,97	4,38
	3,55	4,05	4,40
	3,75	3,95	3,46
	3,69	3,77	4,12
<b>Repetición 3</b>	3,37	3,77	3,62
	3,79	3,48	3,29
	3,37	3,86	3,61
	3,69	3,51	4,22
	3,40	3,65	3,69
<b>Promedio</b>	<b>3,63</b>	<b>3,87</b>	<b>3,95</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>±0,14</b>	<b>±0,20</b>	<b>±0,35</b>

**Tabla AVI. 3.** Resultados de resistencia a la tracción para una temperatura de 160 °C

Velocidad de rotación (RPM)	5	10	15
	Resistencia a la tracción (MPa)		
<b>Repetición 1</b>	3,51	3,77	3,58
	3,50	3,84	4,02
	3,53	3,45	3,59
	3,53	3,57	3,95
	3,26	3,60	3,79
<b>Repetición 2</b>	3,38	3,65	3,92
	3,46	3,83	3,79
	3,40	3,69	4,02
	3,56	3,76	3,92
	3,11	3,85	3,95
<b>Repetición 3</b>	3,54	3,85	3,89
	3,55	3,96	3,94
	3,48	3,83	3,87
	3,50	3,81	3,73
	3,55	3,66	3,92
<b>Promedio</b>	<b>3,46</b>	<b>3,74</b>	<b>3,86</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>±0,12</b>	<b>±0,13</b>	<b>±0,13</b>

**Tabla AVI. 4.** Resultados de resistencia a la tracción para una temperatura de 170 °C

Velocidad de rotación (RPM)	5	10	15
	Resistencia a la tracción (MPa)		
<b>Repetición 1</b>	4,24	4,31	4,72
	3,76	4,36	4,68
	3,88	4,55	4,64
	3,69	4,30	4,73
	4,30	4,50	4,72
<b>Repetición 2</b>	4,27	4,51	4,66
	4,20	4,34	4,61
	4,15	4,36	4,66
	4,25	4,40	4,62
	3,88	4,22	4,65
<b>Repetición 3</b>	3,97	4,36	4,72
	4,17	4,48	4,69
	4,00	4,41	4,67
	4,25	4,53	4,65
	3,92	4,50	4,76
<b>Promedio</b>	<b>4,06</b>	<b>4,41</b>	<b>4,68</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>±0,19</b>	<b>±0,10</b>	<b>±0,04</b>

## ANEXO VII

### RESULTADOS DE LAS PRUEBAS MECÁNICAS REALIZADAS AL MATERIAL COMPUESTO

**Tabla AVII. 1.** Resultados de resistencia a la tracción (MPa) y elongación a la rotura (%) para el material compuesto formulado con VWB entre los 300 y 600  $\mu\text{m}$

Contenido de VWB	20%		30%		40%	
	Resistencia a la tracción	Elongación a la rotura	Resistencia a la tracción	Elongación a la rotura	Resistencia a la tracción	Elongación a la rotura
Repetición 1	4,36	66,00	4,91	58	5,29	33
	3,70	81,00	4,88	55	5,46	28
	4,35	76,00	4,73	56	5,49	31
	4,40	77,00	4,68	52	5,66	32
	4,38	76,00	4,51	52	5,72	33
Repetición 2	4,45	73,00	4,76	53	5,53	30
	4,29	75,00	4,78	59	5,47	29
	4,51	86,00	4,92	61	5,7	34
	4,38	76,00	5,2	63	5,31	30
	4,27	73,00	4,88	57	5,58	31
Repetición 3	4,44	80,00	4,85	53	5,58	33
	4,40	75,00	4,65	53	5,55	31
	4,48	76,00	4,88	56	5,57	32
	4,41	77,00	4,77	57	5,29	30
	4,31	82,00	4,72	55	5,4	30
<b>Promedio</b>	<b>4,34</b>	<b>76,60</b>	<b>4,81</b>	<b>56,00</b>	<b>5,51</b>	<b>31,13</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b><math>\pm 0,18</math></b>	<b><math>\pm 4,42</math></b>	<b><math>\pm 0,15</math></b>	<b><math>\pm 3,16</math></b>	<b><math>\pm 0,13</math></b>	<b><math>\pm 1,63</math></b>

**Tabla AVII. 2.** Resultados de resistencia a la tracción (MPa) y elongación a la rotura (%) para el material compuesto formulado con VWB menores a 300  $\mu\text{m}$

Contenido de VWB	20%		30%		40%	
	Resistencia a la tracción	Elongación a la rotura	Resistencia a la tracción	Resistencia a la tracción	Elongación a la rotura	Resistencia a la tracción
Repetición 1	4,07	110	4,32	65	4,93	50
	4,31	120	4,49	75	4,67	50
	4,28	120	4,25	70	4,83	49
	4,13	100	4,33	68	4,64	50
	4,24	110	4,48	82	4,76	53
Repetición 2	3,97	95	4,4	63	4,65	48
	4,27	110	4,42	79	4,68	53
	4,04	97	4,43	73	4,9	54
	4,13	110	4,32	66	4,88	50
	4,23	110	4,39	71	4,66	50
Repetición 3	4,12	110	4,34	67	4,83	51
	4,08	100	4,37	74	4,68	50
	4,1	100	4,15	64	4,81	52
	4,17	110	4,35	74	4,67	53
	4,26	100	4,37	70	4,63	51
<b>Promedio</b>	<b>4,16</b>	<b>106,80</b>	<b>4,36</b>	<b>70,73</b>	<b>4,75</b>	<b>50,93</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b><math>\pm 0,10</math></b>	<b><math>\pm 7,49</math></b>	<b><math>\pm 0,08</math></b>	<b><math>\pm 5,31</math></b>	<b><math>\pm 0,10</math></b>	<b><math>\pm 1,65</math></b>

**Tabla AVII. 3.** Resultados de resistencia al desgarre (N) para el material compuesto formulado con VWB entre los 300 y 600  $\mu\text{m}$

Contenido de VWB	20 %	30%	40%
Propiedad	Carga máxima al rasgado	Carga máxima al rasgado	Carga máxima al rasgado
Repetición 1	17,31	23,15	20,48
	17,20	22,99	29,83
	17,17	23,07	20,50
	17,29	23,82	25,94
	18,79	22,58	20,59
	14,13	25,05	22,91
	17,52	24,66	25,36
	17,87	24,57	21,21
	17,90	24,66	21,32
	17,25	21,90	20,35
Repetición 2	26,23	19,09	21,49
	22,87	22,30	24,52
	23,03	20,91	20,98
	21,48	22,76	21,92
	22,12	22,49	24,87
	22,84	17,71	22,67
	22,95	21,21	23,72
	24,60	20,67	23,90
	24,18	19,99	25,87
	22,66	21,86	25,99
Repetición 3	17,22	26,63	25,15
	16,43	21,72	23,30
	17,98	21,23	25,48
	20,30	19,69	21,19
	17,39	24,16	24,13
	15,92	21,82	20,49
	18,31	23,27	21,59
	20,45	22,11	20,45
	17,48	23,70	20,50
	18,88	25,09	21,15
<b>Promedio</b>	<b>19,52</b>	<b>22,50</b>	<b>22,93</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b><math>\pm 3,03</math></b>	<b><math>\pm 1,96</math></b>	<b><math>\pm 2,38</math></b>

**Tabla AVII. 4.** Resultados de resistencia al desgarre (N) para el material compuesto formulado con VWB menores a 300  $\mu\text{m}$

Contenido de VWB	20 %	30%	40%
Propiedad	Carga máxima al rasgado	Carga máxima al rasgado	Carga máxima al rasgado
Repetición 1	19,91	18,20	21,11
	19,82	19,02	18,00
	20,71	20,36	17,12
	18,15	18,67	18,61
	19,37	20,64	20,88
	18,61	19,23	18,37
	20,06	19,33	19,90
	20,92	23,27	19,29
	18,35	21,77	18,23
	18,04	18,19	20,52
Repetición 2	17,76	18,31	29,26
	18,05	17,98	17,73
	20,74	18,10	25,99
	18,20	18,81	22,96
	19,22	18,74	27,68
	19,17	18,02	20,50
	19,22	19,34	21,59
	18,60	18,37	20,29
	18,92	21,03	25,02
	20,66	20,47	24,19
Repetición 3	18,84	19,50	23,86
	18,18	20,55	22,70
	19,15	20,66	18,79
	18,99	18,64	21,14
	19,03	20,61	22,30
	20,78	17,44	21,09
	18,05	18,46	22,31
	20,12	18,26	23,19
	20,85	18,05	22,81
	18,13	18,94	22,60
<b>Promedio</b>	<b>19,22</b>	<b>19,30</b>	<b>21,60</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>±1,01</b>	<b>±1,34</b>	<b>±2,92</b>

**Tabla AVII. 5.** Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 20 % con VWB entre los 300 y 600  $\mu\text{m}$

<b>Propiedad</b>	<b>Peso antes (g)</b>	<b>Peso después (g)</b>	<b>Pérdida de peso (mg)</b>
Repetición 1	5,9542	5,9215	32,7
Repetición 2	6,4844	6,4536	30,8
Repetición 3	6,3398	6,3087	31,1
<b>Promedio</b>			31,53
<b>Desviación estándar</b>			$\pm 1,021$

**Tabla AVII. 6.** Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 30 % con VWB entre los 300 y 600  $\mu\text{m}$

<b>Propiedad</b>	<b>Peso antes (g)</b>	<b>Peso después (g)</b>	<b>Pérdida de peso (mg)</b>
Repetición 1	6,8388	6,8086	30,2
Repetición 2	6,9924	6,9611	31,3
Repetición 3	6,0472	6,0155	31,7
<b>Promedio</b>			<b>31,1</b>
<b>Desviación estándar</b>			$\pm 0,7767$

**Tabla AVII. 7.** Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 40 % con VWB entre los 300 y 600  $\mu\text{m}$

<b>Propiedad</b>	<b>Peso antes (g)</b>	<b>Peso después (g)</b>	<b>Pérdida de peso (mg)</b>
Repetición 1	7,3696	7,3338	35,8
Repetición 2	7,2273	7,1945	32,8
Repetición 3	7,3138	7,2804	33,4
<b>Promedio</b>			<b>34</b>
<b>Desviación estándar</b>			<b><math>\pm 1,5875</math></b>

**Tabla AVII. 8.** Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 20 % con VWB menores a 300  $\mu\text{m}$

<b>Propiedad</b>	<b>Peso antes (g)</b>	<b>Peso después (g)</b>	<b>Pérdida de peso (mg)</b>
Repetición 1	6,8219	6,7978	24,1
Repetición 2	6,994	6,9715	22,5
Repetición 3	7,4619	7,4369	25,0
<b>Promedio</b>			<b>23,87</b>
<b>Desviación estándar</b>			<b><math>\pm 1,2662</math></b>

**Tabla AVII. 9.** Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 30 % con VWB menores a 300  $\mu\text{m}$

<b>Propiedad</b>	<b>Peso antes (g)</b>	<b>Peso después (g)</b>	<b>Pérdida de peso (mg)</b>
Repetición 1	7,1098	7,0878	22,0
Repetición 2	6,3225	6,3008	21,7
Repetición 3	7,452	7,4278	24,2
<b>Promedio</b>			<b>22,63</b>
<b>Desviación estándar</b>			<b><math>\pm 1,365</math></b>

**Tabla AVII. 10.** Resultados de resistencia a la abrasión para el material compuesto formulado al 40 % con VWB menores a 300  $\mu\text{m}$

<b>Propiedad</b>	<b>Peso antes (g)</b>	<b>Peso después (g)</b>	<b>Pérdida de peso (mg)</b>
Repetición 1	7,4361	7,4102	25,9
Repetición 2	7,3251	7,2996	25,5
Repetición 3	7,0041	6,9789	25,2
<b>Promedio</b>			<b>25,53</b>
<b>Desviación estándar</b>			<b><math>\pm 0,3512</math></b>