

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE VIRUTAS DE
CUERO EN UNA MATRIZ TERMOPLÁSTICA**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

**GUERRERO MUÑOZ GABRIELA JOHYMA
(gabyjohy@hotmail.es)**

**DIRECTOR: ING. FRANCISCO JAVIER QUIROZ CHAVEZ
(francisco.quiroz@epn.edu.ec)**

Quito, Julio 2019

© Escuela Politécnica Nacional (2019)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Gabriela Johyma Guerrero Muñoz 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.

Gabriela Johyma Guerrero Muñoz

CERTIFICACIÓN

Certifico que bajo mi supervisión,el presente trabajo fue desarrollado por Gabriela Johyma Guerrero Muñoz.

Ing. Francisco Quiroz
DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIMI 14-15: "Estudio del efecto de la incorporación de virutas de cuero en una matriz termoplástica", que se ejecutó en el Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más grandes agradecimientos a mis papis Olga y Alberto y mi hermana Majohy por su amor , su esfuerzo que hacen día a día para ayudarme a seguir adelante , por enseñarme a luchar y ser perseverante en la vida ,por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida, este logro se los debo enteramente a ustedes.

A mis amiwis Daya y Gina, por su compañía, apoyo y por todos los momentos bonitos compartidos durante mi vida universitaria y por los que vienen.

Al ingeniero Francisco Quiroz por su guía y apoyo durante todo el proyecto.

A PF GROUP y NUTEC quienes donaron material que ayudaron a la presente investigación.

A Dios por darme la fuerza y voluntad para poder cumplir mis metas

Mil gracias a cada uno de ustedes.

DEDICATORIA

A mis padres Olga y Alberto

A Mi hermana Majohy

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xi
INTRODUCCIÓN	xiii
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Residuos de la industria de curtiembre	1
1.1.1 Proceso de curtido	1
1.1.1.1 Ribera	2
1.1.1.2 Curtido	3
1.1.1.3 Recurtido	4
1.1.1.4 Acabado	4
1.1.2 Generación de aguas residuales	5
1.1.3 Generación de residuos sólidos	7
1.2 Materiales compuestos de matriz termoplásticas	9
1.2.1 Material compuesto	9
1.2.2 Componentes de un material compuesto	10
1.2.2.1 Matriz	10
1.2.2.2 Polímeros	14
1.2.2.3 Refuerzo	20
1.2.2.4 Interfase	21
2. PARTE EXPERIMENTAL	26
2.1 Caracterización de las materias primas	28
2.1.1 Virutas de cuero	28
2.1.1.1 Humedad	28
2.1.1.2 Distribución de tamaño de partícula	28
2.1.1.3 Densidad aparente	29
2.1.1.4 Análisis termogravimétrico	29
2.1.2 Polietileno de alta densidad (PEAD) y etilen vinil acetato (EVA)	30
2.1.2.1 Índice de fluidez	30
2.1.2.2 Densidad	30
2.1.2.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC	30
2.1.2.4 Análisis termogravimétrico	31
2.2 Determinación de las condiciones de procesamiento que permitan incorporar virutas de cuero en la matriz termoplástica	31
2.2.1 Determinación de las condiciones de procesamiento en la extrusora	31
2.2.1.1 Curvas de calibración	31
2.2.1.2 Perfil de temperatura	33

2.2.1.3	Velocidad de los husillos	33
2.2.2	Diseño experimental	34
2.3	Evaluación de las propiedades del material obtenido con su respectiva matriz termoplástica	34
2.3.1	Determinación de las condiciones de procesamiento en la inyectora	34
2.3.2	Caracterización de las probetas	35
2.3.2.1	Ensayo de tracción	35
2.3.2.2	Ensayo de dureza shore D	35
2.3.2.3	Evaluación del mezclado dispersivo-distributivo	35
2.3.2.4	Microscopía electrónica de barrido	36
2.3.3	Diseño experimental	36
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1	Caracterización de las materias primas	37
3.1.1	Virutas de cuero	37
3.1.1.1	Humedad	37
3.1.1.2	Curva de secado	37
3.1.1.3	Distribución de tamaños de partícula	38
3.1.1.4	Densidad aparente	40
3.1.1.5	Análisis termogravimétrico TGA	41
3.1.2	Caracterización del polietileno de alta densidad (PEAD) y etileno vinil acetato (EVA)	43
3.1.2.1	Índice de fluidez	43
3.1.2.2	Densidad	44
3.1.2.3	Calorimetría diferencial de barrido DSC	45
3.1.2.4	Análisis termogravimétrico TGA	47
3.2	Determinación de las condiciones de procesamiento que permitan incorporar virutas de cuero en la matriz termoplástica	50
3.2.1	Determinación de las condiciones de procesamiento en la extrusora	50
3.2.1.1	Perfil de temperatura	50
3.2.1.2	Curvas de calibración	52
3.2.1.3	Velocidades de los husillos	55
3.2.2	Determinación de las condiciones de procesamiento en la inyectora	57
3.2.2.1	Perfil de temperatura	58
3.2.2.2	Presiones de inyección	59
3.3	Evaluación de las propiedades del material obtenido con su respectiva matriz termoplástica	59
3.3.1	Evaluación del mezclado dispersivo distributivo	66
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido	70
3.3.3	Diseño experimental	73
3.3.3.1	Análisis de varianza	73
3.3.3.2	Análisis de los factores e interacciones significativas sobre los valores de las propiedades mecánicas	76

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	81
4.1 Conclusiones	81
4.2 Recomendaciones	82
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXOS	¡Error! Marcador no definido.

INDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Composición de los efluentes y consecuencias en las diferentes etapas del proceso de curtido	6
Tabla 1.2.	Clasificación de diferentes matrices utilizadas en materiales compuestos	14
Tabla 1.3.	Propiedades físicas del EVA con el aumento de la cristalinidad	19
Tabla 2.1.	Datos de producción y muestreo de virutas de cuero en cada empresa	26
Tabla 2.2.	Factores y niveles del diseño experimental	34
Tabla 2.3.	Composiciones de los experimentos tratados	36
Tabla 3.1.	Porcentajes de humedad de virutas de cuero en corridas paralelas	37
Tabla 3.2.	Porcentaje retenido de cuero en cada uno de los tamices	39
Tabla 3.3.	Densidades aparentes de las virutas de cuero	41
Tabla 3.4.	Índice de fluidez del polietileno de alta densidad (PEAD) y etilen vinil acetato (EVA)	43
Tabla 3.5.	Densidad del polietileno de alta densidad (PEAD) y etilen vinil acetato (EVA)	44
Tabla 3.6.	Perfil de temperaturas para las 7 zonas de calentamiento de la extrusora, para las composiciones 90 - 10 % y 75 - 25 %	51
Tabla 3.7.	Perfil de temperaturas para las 7 zonas de calentamiento de la extrusora, para las composiciones 90 - 10 % y 75 - 25 % de PEAD-EVA con 20 % y 40 % de incorporación de virutas de cuero	52
Tabla 3.8.	Flujos máxicos y velocidades de los husillos de alimentación y del doble husillo de la extrusora para las diferentes composiciones	56
Tabla 3.9.	Perfil de temperaturas de la inyectora para procesar PEAD-EVA con virutas de cuero	58
Tabla 3.10.	Presiones de inyección 1 y 2 y presiones de mantenimiento para cada composición	59

Tabla 3.11.	Efectos producidos en los valores de resistencia a la tracción por la incorporación de virutas de cuero en su respectiva matriz (PEAD-EVA)	62
Tabla 3.12.	Efectos producidos en los valores de resistencia de elongación a la rotura por la incorporación de virutas de cuero en su respectiva matriz (PEAD-EVA)	64
Tabla 3.13.	Efectos producidos en los valores de resistencia a la dureza (Shore D) por la incorporación de virutas de cuero en su respectiva matriz (PEAD-EVA).	66
Tabla 3.14.	Análisis de varianza para los valores de resistencia a la tracción	74
Tabla 3.15.	Análisis de varianza para los valores de elongación a la rotura	75
Tabla 3.16	Análisis de varianza para los valores de dureza (Shore D)	75
Tabla AII.1.	Producción mensual de pieles en las empresas encuestadas	91
Tabla AIII.1.	Valores obtenidos para el cálculo de humedad de virutas de cuero	92
Tabla AV.1.	Valores obtenidos para el cálculo de la densidad de etilen vinil acetato	94
Tabla AV.2.	Valores obtenidos para el cálculo de la densidad del polietileno de alta densidad	95
Tabla AVII.1.	Pruebas de Múltiple Rangos para tracción	97
Tabla AVII.2.	Pruebas de Múltiple Rangos para elongación a la rotura	97
Tabla AVII.3.	Pruebas de Múltiple Rangos para dureza (Shore D)	98
Tabla AVIII.1	Valores de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza shore D de cada tratamiento	99

INDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Diagrama del proceso de curtiembre	1
Figura 1.2.	Tipos de cargas que soporta la matriz. a) compresión b) tracción	11
Figura 1.3.	Estructura del polietileno de baja densidad	15
Figura 1.4.	Estructura del polietileno de alta densidad	17
Figura 1.5.	Formación del EVA	18
Figura 1.6.	Orientación de las fibras en el material compuesto: a) fibras continuas unidimensionales, b) fibras continuas bidimensionales, c) fibras discontinuas al azar	21
Figura 1.7.	Uniones e interfaces de un material compuesto: a) enlace directo, b) interfase.	22
Figura 1.8.	Unión mecánica entre el refuerzo y la matriz	23
Figura 1.9	Unión química entre refuerzo y la matriz	24
Figura 1.10.	Unión formada por interdifusión entre el refuerzo y la matriz	24
Figura 1.11.	Unión electrostática entre el refuerzo y la matriz	25
Figura 2.1.	Proceso de homogenización y reducción de la muestra de virutas de cuero	27
Figura 2.2.	Montaje del equipo para determinación de densidad aparente de virutas de cuero	29
Figura 2.3.	Tolvas principal y secundaria de dosificación del material de la extrusora	32
Figura 3.1.	Curvas de secado de virutas de cuero durante 6h para tres muestras realizadas en paralelo	38
Figura 3.2.	Distribución de tamaños d80	40
Figura 3.3.	Termograma del análisis térmico TGA de las virutas de cuero	42
Figura 3.4.	Termograma del análisis térmico DSC del polietileno de alta densidad (PEAD)	46
Figura 3.5.	Termograma del análisis térmico DSC del etilen vinil acetato (EVA)	47

Figura 3.6.	Termograma del análisis térmico TGA del polietileno de alta densidad (PEAD)	48
Figura 3.7.	Termograma del análisis térmico TGA de etilen vinil acetato (EVA)	49
Figura 3.8.	Fotografías de PEAD-EVA extruido a las mismas condiciones de temperatura: a) composición 90%-10%, b) composición 75%-25%	51
Figura 3.9.	Curva de calibración de la tolva secundaria 1 de la extrusora para la mezcla 75-25% de PEAD y EVA	53
Figura 3.10.	Curva de calibración de la tolva secundaria 1 de la extrusora para la mezcla 90-10% de PEAD y EVA	53
Figura 3.11.	Curva de calibración de la tolva secundaria 2 de la extrusora para las virutas del retenido #30	54
Figura 3.12.	Curva de calibración de la tolva secundaria 2 de la extrusora para las virutas del retenido malla #50	55
Figura 3.13.	Fotografía de PEAD-EVA y virutas de cuero: a) material extruido con velocidad de giro del doble husillo menor a las velocidades de dosificación de las tolvas secundarias, b) material extruido con velocidad de giro del doble husillo mayor a las velocidades de dosificación de las tolvas secundarias	57
Figura 3.14.	Efecto del contenido de virutas de cuero en la resistencia a la tracción de los materiales compuestos con su respectiva matriz (PEAD- EVA)	60
Figura 3.15.	Efecto del contenido de virutas de cuero en la elongación a la rotura de los materiales compuestos con su respectiva matriz (PEAD-EVA)	63
Figura 3.16.	Efecto del contenido de virutas de cuero en la dureza de los materiales compuestos con su respectiva matriz (PEAD-EVA)	65
Figura 3.17.	Imágenes de las composiciones: a) retenido #30, 20% viruta, 10% EVA; b) retenido #30, 40% viruta, 10% EVA; c) retenido #50, 20% viruta, 10% EVA; d) retenido #50, 40% viruta, 10% EVA.	67
Figura 3.18.	Imágenes de las composiciones: a) retenido #50, 20% viruta, 25% EVA; b) retenido #50, 40% viruta, 25% EVA; c) retenido #30, 20% viruta, 25% EVA; d) retenido #30, 40% viruta, 25% EVA	68
Figura 3.19.	Imágenes del microscopio óptico de las composiciones: a) Retenido #30, 20% viruta, 10% EVA; b) Retenido #30, 40% viruta, 10% EVA; c) Retenido #50, 20% viruta, 10% EVA.; d) Retenido #50, 40% viruta, 10% EVA	69

Figura 3.20.	Imágenes del microscopio óptico de las composiciones: a) retenido #50, 20% viruta, 25% EVA; b) retenido #50, 40% viruta, 25% EVA; c) retenido #30, 20% viruta, 25% EVA; d) retenido #30, 40% viruta, 25% EVA	70
Figura 3.21.	Resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido del material compuesto de retenido #30, 20% viruta y 10% EVA. a) 80 aumentos, b) 200 aumentos (SE), c) 200 aumentos (BSE)	71
Figura 3.22.	Resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido del material compuesto de retenido #30, 40% viruta y 10% EVA. a) 200 aumentos (BSE) y b) 200 aumentos (SE) y c) 200 aumentos (SE)	72
Figura 3.23.	Resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido del material compuesto de retenido #30, 20% viruta y 10% EVA. a) 900 aumentos (BSE), b) 900 aumentos (SE).	73
Figura 3.24.	Efectos principales para los valores de resistencia a la tracción	76
Figura 3.25.	Efectos principales para los valores de elongación a la rotura	77
Figura 3.26.	Efectos principales para los valores de dureza (Shore D)	77
Figura 3.27.	Interacción entre el tamaño de viruta y la concentración de virutas para los valores de resistencia a la tracción	78
Figura 3.28.	Interacción entre el tamaño de viruta y la concentración de EVA para los valores de resistencia a la tracción	78
Figura 3.29.	Interacción entre el tamaño de viruta y la concentración de EVA para los valores de elongación a la rotura	79
Figura 3.30.	Interacción entre el tamaño de viruta y la concentración de EVA para los valores de dureza (Shore D)	79
Figura 3.31.	Interacción entre la concentración de viruta y la concentración de EVA para los valores de resistencia a la tracción	80
Figura 3.32.	Interacción entre la concentración de viruta y la concentración de EVA para los valores de elongación a la rotura	80
Figura 3.33.	Interacción entre la concentración de viruta y la concentración de EVA para los valores de dureza (Shore D)	80

- Figura AIV.1.** Termograma del análisis térmico TGA de virutas de cuero 93
- Figura AVI.1.** Termograma del análisis térmico DSC del polietileno de alta densidad (PEAD) 96

INDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Encuesta realizada en las curtiembres	90
ANEXO II	
Cálculo para la toma de la muestra en las curtiembres	91
ANEXO III	
Datos experimentales para la determinación del porcentaje de humedad	92
ANEXO IV	
Análisis termogravimétrico TGA para las virutas de cuero	93
ANEXO V	
Datos experimentales para la determinación de la densidad	94
ANEXO VI	
Calorimetría diferencial de barrido DSC para el PEAD	96
ANEXO VII	
Resultados de diseño completamente al azar	97
ANEXO VIII	
Resultados de valores de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza Shore D de cada experimento	99

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la incorporación de virutas de cuero recicladas en una matriz de polietileno (PEAD)-etilen vinil acetato (EVA). Para esto fue necesario partir de una caracterización de las virutas de cuero, PEAD y EVA para determinar la procesabilidad de los materiales por extrusión e inyección.

En el caso de la recolección de las virutas de cuero fue necesario realizar un muestreo de cinco curtiembres y 2 maquiladoras con el fin de tener una muestra representativa. La mismas que fueron sometidas a determinación de humedad, distribución de tamaños de partícula, densidad aparente y análisis termogravimétrico (TGA).

El PEAD y EVA fueron sometidos a ensayos de índice de fluidez, densidad y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Luego de la caracterización de las materias primas, se determinaron las condiciones de operación tanto en la extrusora como en la inyectora. Los parámetros y valores de los factores de estudio fueron establecidos de acuerdo con bibliografía y pruebas preliminares. Las condiciones de procesamiento que se analizaron fueron perfil de temperatura tanto en la extrusora como en la inyectora, las velocidades de husillos en la extrusora se determinaron mediante curvas de calibración para cada composición de PEAD-EVA y para cada tamaño de partícula. A través del control de peso de las probetas a las diferentes composiciones se establecieron las presiones de inyección y mantenimiento en la inyectora.

El diseño experimental fue 2^3 , con tres factores y dos niveles cada uno. Los factores fueron: tamaño de virutas de cuero (retenido #30 y retenido#50), concentración de virutas de cuero (20 % y 40 %) y concentración de EVA (10 % y 25%). Las variables de respuesta fueron los valores de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza. Se evaluaron las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza) de los materiales obtenidos a las diferentes composiciones con su respectiva matriz termoplástica y finalmente se realizó microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) a los materiales que presentaron mejores resultados.

Mediante los resultados de las diferentes pruebas mecánicas se logró concluir que la incorporación de virutas de cuero en la matriz PEAD- EVA (90 %-10 %) mejora

la resistencia a la tracción y la dureza, respecto a la matriz sin incorporar virutas de cuero. Mientras que en la matriz PEAD-EVA (75 %-25 %) las virutas disminuyen las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza con respecto a su matriz.

La presencia de virutas de cuero en la matriz termoplástica influye negativamente en la elongación a la rotura registrando pérdidas significativas de 98 % de su propiedad. La concentración de EVA influye en las propiedades del material, es así que, mientras es menor la concentración de EVA en la mezcla, es decir del 10 % las propiedades resistencia a la tracción y dureza alcanzan valores mayores, lo que no sucedió con la resistencia a la elongación.

El tamaño y la concentración de virutas de cuero influyeron en las propiedades mecánicas de la matriz termoplástica, dándole resistencia y rigidez al material, proporcionándole mejores propiedades mecánicas.

Mediante microscopía electrónica de barrido se determinó que existía una buena adhesión entre las virutas de cuero y la matriz logrando con esto una distribución uniforme de la carga entre ellas, como consecuencia de esto se mejoran algunas propiedades mecánicas. El material compuesto que obtuvo las mejores propiedades mecánicas estudiadas fue el que contenía una concentración de 10 % de EVA, 40 % de viruta en la mezcla y un tamaño de retenido #30, cuya resistencia a la tracción fue de 23,15 MPa y la dureza fue 70,60 (ShoreD), que equivale a un incremento de 10,24 % y 13,14 % respecto a la matriz.

INTRODUCCIÓN

En la industria del curtido, las pieles son transformadas en cuero por medio de una serie de operaciones químicas y mecánicas. La tecnología de procesamiento de cuero ha evolucionado naturalmente de una práctica tradicional a una actividad industrial (Schneider, Flores, Gunst y Rodi, 2008, p. 3).

En el Ecuador la industria del cuero y calzado tiene una trayectoria relevante e importante en la economía; según datos de la Asociación Nacional de Curtidores del Ecuador solo en la provincia de Tungurahua se concentra el 75,6 % de la producción total, siguiéndole Imbabura con un 13,2 %, Azuay con 4,3 %, Cotopaxi con 4,0 % y las provincias restantes el 2,9 % concentrándose así la mayor producción en la Sierra. El desarrollo del sector curtidor, hasta los años 70, mantuvo un nivel artesanal, pero ante el incremento de la demanda y políticas de protección industrial se inició su industrialización (FLACSO-MIPRO, 2011, p. 3).

La industria del cuero contribuye sustancialmente a la contaminación del medio ambiente. El proceso de fabricación del cuero genera cantidades sustanciales de desechos sólidos, líquidos y gaseosos. Las diferentes etapas de procesamiento de cuero y la naturaleza de los productos químicos empleados son responsables de la generación de ciertos residuos sólidos donde aproximadamente el 25 % corresponde a las virutas de cuero o también llamadas virutas de "*Wet Blue*", provenientes de la etapa de rebajado en donde se le da al cuero un espesor definido dependiendo del uso que se le quiera dar a este (Schneider et al., 2008, p. 2).

La mayor parte de estos residuos se disponen en rellenos sanitarios o son incinerados, aunque la reutilización de estos desechos es en gran medida deseable, ya que los métodos de eliminación implican pérdidas económicas y ambientales (Sunda, Raghavarao, Muralidharan, y Mandal, 2011, p. 2049).

Como alternativa para el tratamiento de los residuos de cuero se tiene: la pirolisis, que permite la obtención de gas y aceite que pueden ser utilizados como combustible, métodos de degradación enzimática para la obtención de fertilizantes, hidrólisis alcalina para recuperar productos de proteína que pueden ser utilizados en la fabricación de polímeros biodegradables, y materiales compuestos (Sundar et al., 2011, pp. 2053 - 2062).

A pesar de la variedad de métodos existentes muchos de ellos presentan desventajas como son tiempos de operación largo, uso de altas temperaturas, equipos de alta tecnología entre otras, es por esto que el desarrollo de una nueva generación de materiales compuestos es una alternativa para el aprovechamiento de residuos industriales y cuyos procesos han de ser compatibles con el medio ambiente (Sundar et al, 2011, p. 2047).

Es por eso que la elaboración de materiales compuestos tiene como finalidad el tratamiento de estos desechos sólidos razón por la cual la presente investigación busca mitigar la problemática ambiental en torno a la disposición de estos residuos, mediante la obtención de un nuevo material que a la vez que incorpore la mayor cantidad de virutas de cuero, tenga un valor agregado y pueda convertirse en una alternativa atractiva para ser implementada a nivel industrial por los pequeños y medianos curtidores.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DE CURTIEMBRE

1.1.1 PROCESO DE CURTIDO

La preparación de la piel para el curtido, incluye procesos previos, que son:

1) Eliminación de carne y pelo adherido, 2) Procesos de ribera, 3) Curtido y 4) Acabado, que combinan operaciones químicas y mecánicas mediante las cuales la piel se transforma en cuero. Estos procesos pueden originar un notable impacto sobre el medio ambiente como efluentes líquidos que contienen productos de descomposición de la piel y productos químicos, también pueden producirse residuos sólidos e incluso algunas emisiones a la atmósfera como se observa en la Figura 1.1 (Spiegel, 2014, p. 20).

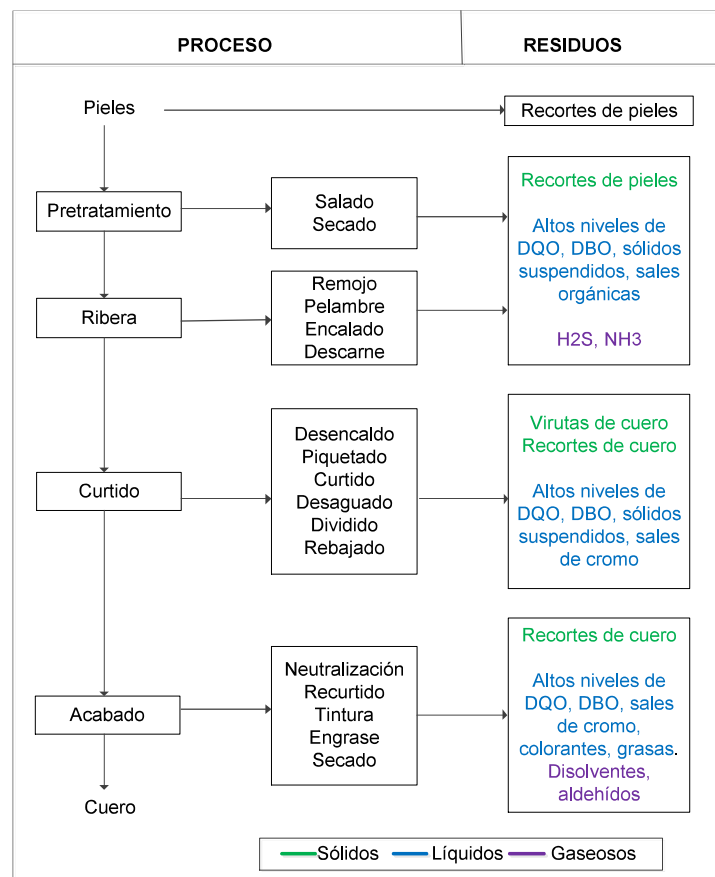


Figura 1.1. Diagrama del proceso de curtiembre

Se denomina curtido al proceso mediante el cual las pieles de los animales se transforman en cuero mediante el uso de productos químicos que reticulan las fibras de colágeno para formar un material imputrescible, que se conserva a través del tiempo con características de flexibilidad, resistencia y buena apariencia (Mendez, Vida, Lorber y Márquez 2007, p 64).

El proceso de curtido genera cantidades significativas de subproductos y residuos. Estos residuos sólidos y líquidos suponen un problema medio ambiental importante si no se gestionan con eficacia (Sundar et al., 2011, p. 2049). Las pieles antes de entrar al proceso de curtido reciben un tratamiento preliminar para evitar procesos de degradación debido a la acción de bacterias. Para conservar la piel se realiza un salado donde se produce una deshidratación parcial de la piel, inhibiendo el crecimiento bacteriano y un secado en el cual las pieles son expuestas al aire libre. El proceso de curtido puede dividirse en: ribera, curtido, recurtido y acabado (Mendez et al., 2007, p. 65).

1.1.1.1 Ribera

El objetivo de esta etapa es eliminar los componentes de la piel no adecuados para la obtención del cuero. Estas operaciones se denominan así por la gran cantidad de agua que requieren. Esta etapa se subdivide en:

- **Remojo**

Es una etapa en la cual se consigue limpiar la piel, eliminando la sal proveniente de la conservación y otros materiales que se adhieren a las pieles, esta etapa contribuye también a suavizarla y rehidratarla (Yuansen, Qi y Li, 2014, p. 3).

- **Pelambre y encalado**

En esta etapa se extrae el pelo de las pieles, mediante el uso de cal (encalado), a la que usualmente se le adiciona sulfuros para acelerar el proceso, produciendo así

la apertura de la estructura fibrosa de la piel para facilitar la penetración de agentes curtientes (Mendez et al., 2007, p 29).

- **Descarne y dividido**

El descarnado consiste en retirar los restos de carne y grasa de las pieles hinchadas. El dividido consiste en homogenizar el grosor de la piel permitiendo así una curtición más homogénea, las pieles son divididas en flor (parte externa) y carne (parte interna) (Rojas, 1999, p. 6).

1.1.1.2 Curtido

La curtición es un proceso de estabilización de la proteína de la piel por el tratamiento de productos químicos que pueden ser derivados de vegetales tradicionales o sales de metales inorgánicos, como es el caso de las sales de cromo (III) (Rojas, 1999, p. 15).

Una vez que se ha concluido la etapa de ribera donde las pieles recibieron los tratamientos adecuados para poder reaccionar con los agentes químicos curtientes, pasan a la etapa de curtido que se subdivide en:

- **Desencalado**

El desencalado consiste en eliminar la cal y otros productos que se retienen durante el pelambre. Se produce la disminución del pH de la piel mediante el uso de disoluciones acuosas de sales ácidas como bisulfito de sodio o por medio de sales amoniacales como sulfato de amonio para neutralizar la piel, eliminando la cal y los productos alcalinos formados (Mendez et al., 2007, p. 32).

- **Piquelado-curtido**

En esta etapa se prepara la piel con ácidos que bajan el pH, normalmente se usa ácido sulfúrico o clorhídrico, en presencia de una sal generalmente cloruro de sodio

o sulfato sódico, para evitar el hinchamiento de la piel. Esta etapa permite finalizar el desenchalado eliminando por completo la cal residual, prepara la piel para la curtición permitiendo la difusión del agente curtiente a través de la piel. Finalmente se añade el agente curtiente que le confiere a la piel características tales como resistencia a microorganismos, resistencia enzimática, etc. (Yuansen et al., 2014, p. 4).

- **Desaguado**

Mediante acción mecánica el agua se retira de la piel en estado “*wet blue*”, generalmente el cuero curtido contiene entre el 70 – 75 % de agua, pero para poder trabajar correctamente el rebajado no debe contener más del 50 – 55 % de agua (Yuansen et al., 2014, p. 5).

- **Rebajado**

En esta etapa la piel en estado “*wet blue*” se curte nuevamente, se neutraliza. Esta operación genera un material de desecho virutas de cuero que consisten en virutas de cuero curtido (Sundar et al., 2011, p. 2045).

1.1.1.3 Recurtido

Antes de comenzar la recurtición se neutraliza el cuero con el propósito de que los recurtientes y colorantes tengan una penetración regular en el cuero, luego se da el recurtido donde la piel en estado “*wet blue*” se curte nuevamente, se continua con el teñido y engrase que consiste en aplicar un tratamiento con disolución de colorantes que le proporciona color, mediante el engrase se incorporan sustancias grasas que le dan al cuero más flexibilidad, suavidad, humectabilidad, etc. (Rojas, 1999, p. 8).

1.1.1.4 Acabado

En esta etapa el cuero llega impregnado de agua, el secado consiste en evaporar el agua hasta reducir su contenido al 14 % en peso aproximadamente. En el

acabado se aplica al cuero capas de resinas, colorantes, pigmentos dándole así una mejor apariencia para su uso comercial, mediante la aplicación de determinados productos de acabado se puede modificar las propiedades de la superficie del cuero (Mendez et al., 2007, p. 80).

El proceso antes mencionado se caracteriza por realizar la etapa de dividido en la fase ribera, la desviación más común de este proceso es la realización del dividido en la fase de curtido antes de la etapa de rebajado (Spiegel, 2014, p. 30).

El fin de esta modificación es reducir la cantidad de residuos con contenido de cromo, esto debido a que el cuero en estado "*wet blue*" posee un espesor más uniforme y por lo tanto se obtiene menos virutas al igualar la superficie en el rebajado (Mendez et al., 2007, p. 82).

1.1.2 GENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

Los procesos de curtiembre son realizados principalmente en medios acuosos, se utiliza alrededor de 50 L y 100 L de agua por kg de piel salada. La concentración de los contaminantes puede variar de curtiembre a curtiembre debido al proceso que utilicen, pero se observa elementos comunes como proteínas, productos químicos, material suspendido, así como también el color turbio y el olor desagradable (Esparza y Gamboa., 2008, p. 42).

En la etapa de ribera, las aguas residuales tienen carácter alcalino y contiene altos niveles de sólidos en suspensión y materia orgánica disuelta, sales, grasas bactericidas, enzimas proteolíticas, cal y sulfuros. En la etapa de curtido se produce otra gran corriente de residuos que posee carácter ácido y contiene cromo, sólidos en suspensión, sales, agentes de engrase y bactericidas. En la Tabla 1.1 se observa la composición de los efluentes en las diferentes etapas de un proceso de curtido (Mendez et al., 2007, p.113).

Tabla 1.1 Composición de los efluentes y consecuencias en las diferentes etapas del proceso de curtido

Etapa	Operación	Composición del efluente	Consecuencias
Ribera	Remojo pH: neutro	Estiércol, suero de sangre, NaCl, CaCO ₃ , proteínas solubles, , tensoactivos y otros preservantes, plaguicidas	Alto niveles de DQO y solidos suspendidos.
	Pelambre y encalado pH: 12-14	Pelo, grasa, proteínas, sulfuros y cal, alto contenido de solidos suspendidos.	Emisiones de H ₂ S
	Desenclado pH: 7-8	Sales cálcicas solubles, pigmentos, proteínas solubles, alto contenido de nitrógeno por sales amoniacales.	Emisiones de NH ₃
	Piquelado pH: 1-3	Biocidas, NaCl, ácidos	Niveles elevados de solidos disueltos.
	Desengrase pH: 3-4	Disolvetes, emulsionantes, altas concentraciones salinas, grasas.	Altos niveles de DBO y solidos suspendidos y disueltos, residuos grasosos.
Curtido	Curtición al cromo pH: 3-4	Elevada salinidad, abundancia de sales de cromo, fibras en suspensión, grasas emulsionadas.	Alto contenido de cromo III y otros metales.
	Curtición vegetal y sintético pH:3-5	Tanino pirocatequnicos y pirogálicos, fenoles y polifenoles, fibras de cuero y sales neutras	Disposición de lodos
	Curtición con aceites y alternativos pH: 10	Aceites oxidados, sales de aluminio, de circonio, de titanio, formaldehido, aceite de bacalao y glutaraldehidos.	

(Espaza y Gamboa, 2008, p.43)

Tabla 1.1 Composición de los efluentes y consecuencias en las diferentes etapas del proceso de curtido (**continuación...**)

Terminado	Neutralización pH: 5-6	Sales neutras y de cromo	
	Recurtición tintura y engrase pH:4-5	Grasas emulsificadas, colorantes, sales neutras	Descarte de solventes, generación de material particulado atmosférico, sustancias tóxicas orgánicas.

(Espaza y Gamboa, 2008, p. 43)

El proceso de ribera es el responsable del 25 - 35 % del efluente total y el restante se divide entre las secciones de curtido y recurtido (Mendez et al., 2007, p. 72)

1.1.3 GENERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS

Según Mendéz et al. (2007), se diferencian cuatro tipos de residuos generados en el proceso (p. 98):

- Sal usada, originaria del almacenamiento de la piel.
- Pelos y residuos de la piel, procedentes de la etapa de remojo y pelambre
- Descarne, recortes y piel no usada , que provienen de las etapas de descarnado y partido (si el partido se hace en el proceso de ribera)
- Residuos con contenidos de cromo: virutas de cuero de la etapa de rebajado, recortes y piel no usada (si el dividido se realiza en la sección de Curtido) y el polvo procedente de la etapa de pulido.

La sal residual del proceso de almacenamiento de las pieles no está relacionada directamente al proceso de producción de cuero ya que es un tratamiento usado para conservar las pieles antes de entrar al proceso de curtido. La cantidad de sal necesaria para la conservación de la piel varía dependiendo del tipo de pieles que

se van a procesar, y con ella la sal residual generada. Para pieles de novillos-vaca se añade aproximadamente entre 30 – 40 % de sal común, piel de becerro entre el 40 – 50 % de sal común (sobre peso piel); el salado con sal en grano consiste en agregar proporciones de 0,5 kg de sal por kg de piel (Nishad, Raghava y Balachandram, 2014, p. 601).

El descarte es un importante subproducto y es una buena fuente de proteína de colágeno es uno de los desechos disponibles en condiciones húmedas y en grandes cantidades generalmente usados para la producción de cebo o gelatina (Nishad et al., 2014, p. 597).

Por otra parte, los residuos sólidos de otras etapas son principalmente cuero curtido en forma de recortes, virutas y polvos (Nishad et al., 2014, p. 598).

La mayor cantidad de residuos sólidos generados en las curtiembres corresponden al descarte, las virutas y la piel no usada. La generación de estos residuos suponen entre el 75 - 80 % del residuo total del proceso (Mendez et al., 2007, p. 73). Dentro de estos residuos aproximadamente el 25 % corresponde a las virutas de cuero (Schneider et al., 2008, p. 2).

Se ha estimado que alrededor de 0,8 millones de toneladas de virutas de cuero podrían ser generados por año a nivel mundial. Estos residuos se utiliza generalmente en la fabricación de tableros de cuero, pero la mayoría de estos son dispuestos en vertederos o incinerados. (Sundar et al, 2011, p. 2049).

Como alternativa para el tratamiento de los residuos de cuero se tiene: la pirolisis, que permite la obtención de gas y aceite que pueden ser utilizados como combustible, métodos de degradación enzimática para la obtención de fertilizantes, hidrólisis alcalina para recuperar productos de proteína que pueden ser utilizados en la fabricación de polímeros biodegradables, adición a pastas cerámicas, carbones activados, aglomerados y materiales compuestos (Sundar et al, 2011, pp. 2053 - 2062).

1.2 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA

1.2.1 MATERIAL COMPUESTO

Los materiales compuestos, pueden definirse como una combinación de dos o más materiales que se unen para dar lugar a un nuevo material con propiedades y características específicas, no siendo estas nuevas propiedades ninguna de las anteriores. En un material compuesto existen dos fase: el refuerzo y la matriz, las propiedades del nuevo material no solo dependerán de las características de cada componente, sino también de la interfase (Besednjak, 2005, p. 20).

Los materiales compuestos no solo tienen propiedades diferentes a los de sus componentes, sino que mucho mejores, razón por la cual presentan gran interés tecnológico y comercial, presentando así algunas ventajas como:

- La obtención de materiales con propiedades que no son alcanzables con los cerámicos, polímeros o metales.
- Un material que sea fuerte y rígido, pero muy ligero.
- Materiales que tengan superficies de mejor apariencia.

Estos materiales también presentan algunas limitaciones como:

- Materiales compuestos basados en polímeros son susceptibles al ataque químico.
- Son materiales de elevado costo debido al bajo volumen de producción.
- Los métodos de transformación de estos materiales son lentos y por lo general costosos.

Los materiales compuestos se clasifican por:

- Materiales cotidianos un ejemplo de esto es la madera que es una combinación de fibras de celulosa y una matriz de lignina, o los materiales confeccionados por el hombre a lo largo de las civilizaciones un ejemplo de esto lo constituyen el concreto que constituyen cemento portland más arena o grava, antiguamente

las chozas de adobe y paja, compuestos usados en la construcción (Besednjak, 2005, p. 35).

- Materiales sintéticos son materiales asociados actualmente a la industria manufacturera, los componentes son fabricados por separado y a continuación se combinan para alcanzar las propiedades y forma de la pieza que se desea (Besednjak, 2005, p. 36).

1.2.2 COMPONENTES DE UN MATERIAL COMPUESTO

Un material compuesto está formado por dos fases: una fase continua, constituida por la matriz y otra fase dispersa que son los componentes de relleno o refuerzo. Los rellenos generalmente se añaden para conseguir una disminución del coste del material compuesto, sin sacrificar las propiedades finales del material. El refuerzo en cambio reparte regularmente los esfuerzos en el material, evitando que se produzcan concentraciones de tensiones y puedan ayudar a la reducción del peso final del material (Besednjak, 2005, p. 24).

El refuerzo se encuentra incrustado en la matriz, estas dos fases son insolubles entre sí, sin embargo puede existir gran adhesividad en la interfaz (Groover, 2007, p. 177).

1.2.2.1 Matriz

La matriz en un material compuesto es la fase continua que cumple varias funciones como: sostener, englobar, proporcionar una distribución de carga uniforme a los componentes de refuerzo, así como también de proteger la superficie de los mismos de los daños que pueden ser causados por efectos de abrasión (Akovali, 2001, p. 20).

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 ductibilidad, la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto, etc., dependerán principalmente del tipo de matriz y de su compatibilidad con el refuerzo.

Se espera que la matriz tenga un módulo de fuerza y de cizallamiento suficientemente altos para prevenir el pandeo de los refuerzos especialmente cuando se los somete a compresión (Akovali, 2001, p. 21).

La matriz puede ser de naturaleza metálica, cerámica y polimérica, la matriz constituye el componente mayoritario en el material compuesto.

La matriz tiene varias funciones en el compuesto como: proporciona la forma general de la pieza, proteger los componentes del refuerzo así como también protege la superficie del material compuesto contra la abrasión, los daños mecánicos y la corrosión ambiental, mantiene el refuerzo incrustado en su lugar, generalmente lo encierra y frecuentemente lo oculta (Akovali, 2008, p. 20).

Al aplicar cargas compresivas como se observa en la Figura 1.2 a) la matriz soporta el esfuerzo y en la Figura 1.2 b) en tracción la matriz comparte la carga con el refuerzo, y en ocasiones se deforma de tal manera que la fuerza la soporta el refuerzo (Akovali, 2008, p. 23).

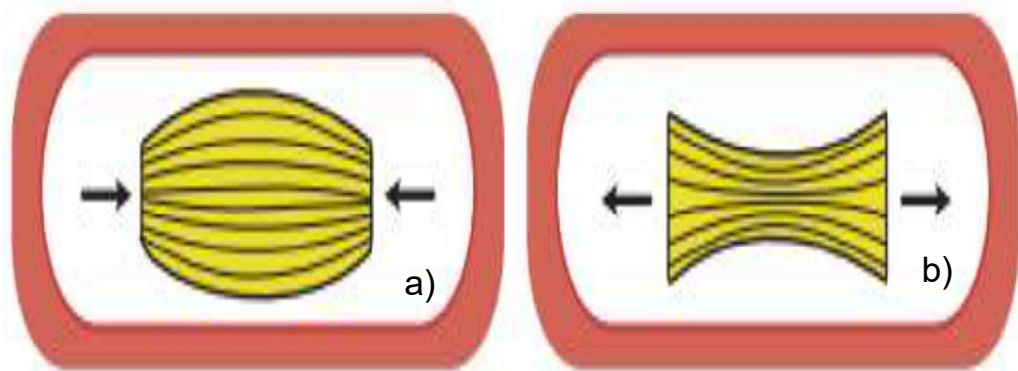


Figura 1.2. Tipos de cargas que soporta la matriz. a) Compresión b) Tracción
(Akovali, 2008, p. 24)

- **Materiales compuestos de matriz cerámica**

Los materiales compuestos de matriz cerámica optimizan las propiedades mecánicas como la tenacidad y resistencia de los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en intervalos de bajas temperaturas. El óxido de aluminio y el carburo de silicio son los materiales que es posible incrustar con fibras para mejorar sus propiedades, en especial en aplicaciones de temperaturas elevadas (Groover, 2007, p. 178).

- **Materiales compuestos de matriz metálica**

Los compuestos de matriz metálica consisten en una matriz de metal reforzada por una segunda fase. Han sido desarrollados, principalmente, para componentes aeroespaciales y de motores de automoción, debido a que ofrecen numerosas ventajas frente a los materiales metálicos convencionales. Algunos ejemplos de materiales de matriz metálica son las aleaciones de aluminio, bien reforzadas con fibras de boro, bien con partículas de alúmina y carburo de silicio (Besednjak, 2005, p. 16).

- **Materiales compuestos de matriz polimérica**

Los materiales de matriz polimérica contiene una fase primaria de polímero en la que esta incrustada una fase secundaria en forma de fibras o partículas. Las propiedades de la matriz polimérica determinan la resistencia del material compuesto a la mayoría de los procesos degradativos (daños por impacto, absorción de agua, ataque químico y altas temperaturas) que eventualmente causan fallo de la estructura. Los materiales compuestos con matriz polimérica son los más importantes dentro de las tres clases de compuestos sintéticos. Incluyen la mayoría de compuestos plásticos moldeado, caucho reforzado con negro de humo y polímeros reforzados con fibras (Groover, 2007, p. 189).

Se definen como materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión, dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con

absoluta libertad de formas. Con frecuencia, los materiales compuestos de termoplásticos son reforzados con polvos (Akovali, 2008, p. 30).

La matriz polimérica de los materiales compuestos pueden ser clasificadas según su termodependencia de sus propiedades (comportamiento y procesabilidad) como termoestable o termoplástica (Besednjak, 2005, p. 45).

Matrices termoestables: Los polímeros termoestables son aquellos que no fluyen por efecto de la temperatura para ser moldeados. A temperatura ambiente son duros y frágiles, son molecularmente polímeros entrecruzados, son rígidos y al someterlos a elevadas temperaturas se promueve la descomposición química del polímero. Se producen comúnmente a partir de precursores líquidos o semi-sólidos que endurecen irreversiblemente (Besednjak, 2005, p. 46). Algunas características de los termoestables son:

- Alta estabilidad térmica
- Bajo peso
- Buenas propiedades con aislante eléctrico y térmico
- Alta rigidez

Matrices termoplásticas: Los termoplásticos son polímeros que a temperatura ambiente se deforman y que a determinadas temperaturas se funden, endureciéndose cuando se enfrían, constituye el grupo más importante y de mayor uso comercial. Son polímeros lineales que pueden estar ramificados o no, son polímeros solubles en algunos disolventes orgánicos debido a que no se encuentran entrecruzados (Besednjak, 2005, p. 21).

Para que un polímero tenga aplicaciones como termoplástico debe tener una temperatura de transición vítrea o una temperatura de fusión, superior a la temperatura ambiente. La principal desventaja de los termoplásticos se debe a que no tienen aplicaciones a elevadas temperaturas puesto que por encima de la

temperatura de transición vítrea empiezan a reblandecer produciéndose pérdida de propiedades mecánicas (Beltrán y Marcila, 2012, p. 57).

En la Tabla 1.3 se indican las principales matrices utilizadas para formar materiales compuestos.

Tabla 1.2. Clasificación de diferentes matrices utilizadas en materiales compuestos

Termoestables	Epoxi, viniléster, poliéster, fenólicas, ésteres cianato, bismaleimidas, poliimididas, polieteramidas
Termoplásticas	Policloruro de vinilo , copolímeros de estireno, polietileno , polipropileno, policarbonato, polimetacrilato de metilo, acetato, poliestireno , polioximetileno , tereftalato de polietileno, poliamida

1.2.2.2 Polímeros

- **Polietileno**

La primera vez que fue sintetizado el polietileno fue en el año de 1933 al realizar pruebas con reacciones a altas presiones. En 1939 comenzó su comercialización, sus aplicaciones fueron las de aislamiento de cables eléctricos y desarrollo de equipos de radar. El polietileno es un polímero que tiene como monómero constituyente es el etileno y su fórmula es $(-CH_2-CH_2-)_n$, es uno de los plásticos más producidos a nivel mundial debido al bajo precio, buenas propiedades físicas y mecánicas, fácil procesabilidad, etc. (Peacock, 2000, pp. 1 - 2).

La principal materia prima es el etileno, este puede ser obtenido a partir de hidrogenación de acetileno o por deshidratación del etanol. Pero cuando se dispone de fuentes de gas petróleo o natural se lo puede obtener a partir del “*cracking*” de etanol o propano (Billmeyer, 1978, p. 385).

Existen muchos tipos de polietileno y cada uno de ellos se obtiene por procesos industriales específicos. Esencialmente todos los polietilenos tienen la misma cadena principal compuesta de átomos de carbono unidos con enlaces covalentes y átomos de hidrogeno colgantes, las variaciones de cada uno se da por la presencia de ramas en la cadena principal, estas ramificaciones pueden ser grupos etílicos o butílicos, aunque pueden existir ramificación con mayor número de átomos de carbono. La presencia de estas ramificaciones modifica el grado de cristalinidad en el estado sólido del polímero, cadenas que tengan menor número de ramificaciones conllevara a un polietileno con mayor cristalinidad que cadenas con mayor número de ramificaciones. Como el empacamiento de zonas cristalinas es mejor que el de zonas no cristalinas, la densidad del polietileno aumentara con el aumento de su cristalinidad. Las principales clases de polietilenos son (Peacock, 2000, pp. 1 - 2):

- **Polietileno de baja densidad**

Este comúnmente se lo denomina como polietileno de baja densidad o de alta presión debido a que presenta una concentración de ramificaciones que dificultan su cristalización y por ende se obtiene un polietileno de menor densidad. Debido a su proceso de polimerización los grupos de las ramificaciones unen las cadenas principales de carbón, además que sus ramificaciones también pueden presentar ramificaciones. Debido a sus ramificaciones su densidad es baja en relación a un polietileno lineal. La densidad de este polietileno tiene un rango de 0.90-0.94 g/cm³. En la Figura 1.3 se observa de manera simplificada su representación de la estructura (Peacock, 2000, pp. 1 - 2).

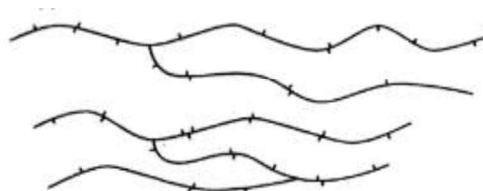


Figura 1.3. Estructura del polietileno de baja densidad
(Peacock, 2000, p. 1).

El proceso industrial que se utiliza para su polimerización de este polietileno emplea operaciones con altas presiones. Las etapas básicas de este proceso son la compresión del etileno puro a presiones de 1000 y 3000 kg/cm², adición de trazas de oxígeno en el reactor que actúan como iniciador de la reacción, también pueden utilizarse como iniciadores: peróxidos, hidroperóxidos y azocompuestos.

Calentamiento de la mezcla que está entre los 100 - 250 °C, separación del polímero con etileno sin reaccionar a bajas presiones y por último la extrusión del polietileno. Las conversiones de este tipo de reacciones son aproximadamente del 20 % (Billmeyer, 1978, p. 385).

Su tenacidad y flexibilidad son buenas en un rango de temperatura amplio. Su densidad disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura. Presenta un punto de fusión alrededor de 115 °C, es un sólido parcialmente cristalino por lo cual es translucido, es transparente en películas delgadas (Billmeyer, 1978, pp. 387).

Tiene buena resistencia al ataque ácido y básico por lo cual se lo utiliza como envase para ácidos como fluorhídrico. Se deteriora a la exposición de luz UV y a la presencia de oxígeno (Billmeyer, 1978, p. 388).

Aproximadamente la mitad del polietileno producido se utiliza como película o como láminas debido a su flexibilidad, resiliencia, resistencia al desgarro, a la humedad y agentes químicos. Se lo utiliza también como un eficaz aislante eléctrico debido a su naturaleza no polar. La producción de botellas por moldeo por soplado es otra de sus aplicaciones gracias a su flexibilidad, bajo costo, resistencia a la corrosión y a la rotura (Billmeyer, 1978, p. 386).

- **Polietileno de alta densidad**

Este está compuesto de una cadena principal con muy pocas ramificaciones, debido a esta baja concentración de ramificaciones se obtiene un polímero sólido 'mucho más cristalino y por ende con mayor densidad. Estos polietilenos se los obtiene por la polimerización radical del etileno y la polimerización del etileno con un catalizador. Los rangos de la densidad de estos polietilenos esta entre 0.94 -

0.97 g/cm³. Una representación gráfica de su estructura se presenta en la Figura 1.4 (Peacock, 2000, p. 2).

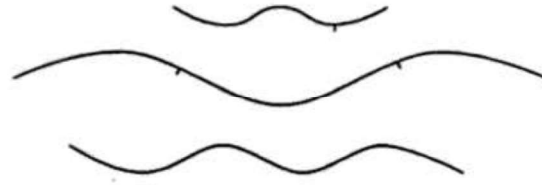


Figura 1.4. Estructura del polietileno de alta densidad
(Peacock, 2000, p. 1).

Para obtener polietilenos de alta densidad los procesos son los siguientes:

Polimerización a bajas presiones (proceso Ziegler): este proceso es una polimerización por coordinación en la cual se utilizan catalizadores Ziegler que están estructurados por complejos formados por la interacción de alquilos de los metales del grupo I-II con haluros de metales de transición de los grupos IV-VIII. Estos catalizadores tienen la propiedad de polimerizar una gran variedad de monómeros a polímeros lineales. El etileno se polimeriza en una cadena altamente lineal. La polimerización empieza con la dispersión del catalizador en un disolvente orgánico como el heptano, el etileno se coloca en el reactor a una temperatura entre 50 – 70 °C y una presión ligera. El polietileno producido precipita en forma de polvo, se lo filtra, se lo lava y se lo seca (Billmeyer, 1978, p. 387).

Proceso Phillips: en este proceso los catalizadores están formados por metales u óxidos metálicos de transición adsorbidos sobre la superficie de un soporte, como óxidos de cromo, molibdeno, níquel o cobalto soportados en sílice, alúmina, titanita, zirconita o carbón activo. La polimerización se empieza con temperaturas por encima de las temperaturas de fusión del polímero (120 -160 °C) y a presiones de 28 - 35 kg/cm² y se utiliza un disolvente como el ciclohexano o el octano. El monómero puro se introduce en el reactor por el fondo. El polímero obtenido en la zona superior que recubre el catalizador se filtra, se enfría y se separa por medio de centrifugación o se puede evaporar el disolvente (Billmeyer, 1978, p. 387).

Las principales diferencia en las propiedades entre el polietileno lineal y el ramificado se dan por el porcentaje de cristalinidad. Estos son más rígidos que los polietilenos ramificados y tiene puntos de fusión más elevados debido a que presenta mayor porcentaje de cristalinidad. La resistencia a la tracción y dureza aumenta. La resistencia química así como la permeabilidad a los gases y vapores mejora con el aumento de su linealidad o disminución de sus ramificaciones (Billmeyer, 1978, pp. 387).

El polietileno de alta densidad puede ser transformado por molde por soplado, moldeo por inyección y por extrusión. La producción de botellas y otros recipientes es aproximadamente el 40 % de su producción. Alrededor del 20 % del polietileno lineal producido es utilizado para la producción juguetes y utensilios domésticos. Al igual que el polietileno ramificado es utilizado para la producción de películas y láminas utilizadas en el aislamiento de cables eléctricos (Billmeyer, 1978, p.387).

- **Etilen vinil de acetato**

El etilen vinil acetato (EVA) es un copolímero del etileno y acetato de vinilo. La adición de un monómero polar (acetato de vinilo) da un efecto de plastificación sobre el polietileno, al agregar a este monómero la cristalinidad del polietileno disminuye y por ende su densidad disminuye. La producción del EVA puede hacerse por medio de una polimerización en masa, solución y emulsión. La polimerización en masa es el procedimiento más utilizado para la producción del EVA y se obtienen copolímero con más del 50 % de acetato de vinilo en peso. La estructura química del EVA se observa en la Figura 1.5 (Henderson, 1993, p. 2).

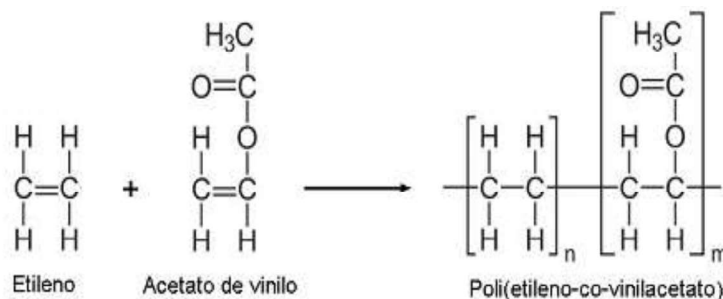


Figura 1.5. Formación del EVA
(Henderson, 1993, p. 1)

Cuando se varía la concentración de acetato de vinilo las propiedades del copolímero también varían. El efecto del aumento de la concentración del vinil acetato es la interrupción de las regiones cristalinas formadas por el polietileno, de tal forma que cuando el porcentaje de vinil acetato esta entre el 40 – 50 % el copolímero se vuelve totalmente amorfo, esta disminución gradual de la cristalinidad del copolímero permite el control de las propiedades para un uso en particular, algunas de las propiedades que pueden controlarse están en la Tabla 1.3 (Henderson, 1993, p. 2).

Tabla 1.3. Propiedades físicas del EVA con el aumento de la cristalinidad

CAMBIOS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL EVA EN FUNCIÓN DE DESCENSO DE SU CRITALINIDAD	
Módulo de rigidez	Disminuye
Dureza	Disminuye
Punto de fusión	Disminuye
Resistencia a la tracción	Disminuye
Resistencia química	Disminuye
Resistencia al impacto	Aumenta
Claridad óptica	Aumenta
Permeabilidad gaseosa	Aumenta
Coefficiente de fricción	Aumenta

(Henderson, 1993, p. 2)

Entre las aplicaciones principales del EVA son los envases, adhesivo. La industria que fabrica cables utiliza el EVA debido a sus propiedades como: capacidad de aceptar altas cargas y la facilidad a la reticulación. Puede utilizarse como recubrimiento reemplazando al polietileno de baja densidad debido a sus propiedades de sellado, flexibilidad a baja temperatura (Henderson, 1993, p. 3).

1.2.2.2 Refuerzo

El refuerzo es la fase dispersa o discontinua que se agrega a la matriz que le confiere al compuesto propiedades que la matriz no posee. El refuerzo incrementa la resistencia y rigidez mecánicas, pero también se emplean refuerzos que mejoran el comportamiento a altas temperaturas o que le brindan resistencia a la abrasión (Stupenengo, 2011, p. 9).

Los refuerzos a diferencia de la matriz mejoran las propiedades y/o costo; aportan resistencia mecánica, dureza y rigidez y va a ser determinante para obtener las principales propiedades mecánicas. Las características más sobresalientes de los refuerzos son su resistencia a la tracción específica y su elevado módulo específico. Las propiedades mecánicas de estos materiales dependen de la forma y de las dimensiones del refuerzo, se consideran dos tipos: partículas y fibras.

- **Fibras**

Las fibras son filamentos de materiales de refuerzo generalmente de sección transversal circular aunque también se utilizan otras formas como son, hexagonal, rectangulares, etc. En compuestos con fibras reforzadas es frecuente que ésta se considere el constituyente principal, esto debido a que soporta la mayor parte de la carga (Miravete, 2012, p. 2).

Las fibras pueden ser continuas o discontinuas:

- Las fibras continuas son largas, brindan una trayectoria continua de modo que una carga se ve soportada por la parte compuesta, aunque es muy difícil de tratar debido a su procesamiento y a las variaciones del material (Moral, 2007, p. 6).
- Las fibras discontinuas son de longitud corta, un tipo de estas fibras son los filamentos con diámetros menores a 0,001 m y resistencia muy elevada (Moral, 2007, p.7).

Otro factor importante es la orientación de las fibras en el material compuesto como se observa en la Figura 1.5.

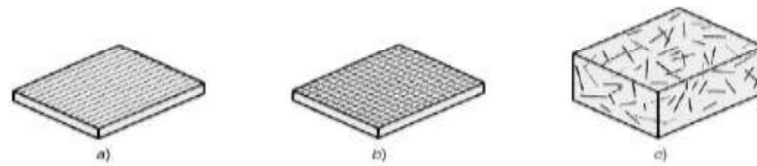


Figura 1.6. Orientación de las fibras en el material compuesto: a) fibras continuas unidimensionales, b) fibras continuas bidimensional c) fibras discontinuas al azar (Groover, 2012, p. 179)

- **Partículas**

En la Figura 1.6 a) y b) la rigidez y la resistencia se obtiene en la dirección de la fibra y en la Figura 1.5 c) la orientación tridimensional o al azar el material posee propiedades isotrópicas.

El tamaño de las partículas varía entre microscópico y macroscópico, su distribución en la matriz es al azar.

- El tamaño microscópico se representa por polvos finos alrededor de 1 μm , la presencia de estos polvos en la matriz provoca una dispersión de la dureza de la matriz, en la que el movimiento de dislocación en el material de la matriz está restringido por la partículas, en este caso la matriz es la que aumenta su resistencia y en la cual ninguna porción significativa de la carga que se aplica es soportada por las partículas (Groover, 2012, p. 181).
- El tamaño macroscópico, en este caso la carga aplicada la comparten la matriz y las partículas, el aumento de la resistencia ocurre debido a la capacidad de carga que tienen las partículas y a la unión de la matriz con las mismas (Groover, 2012, p. 182).

1.2.2.3 Interfase

Las características del nuevo material dependerán, del tipo de interfase y de las propiedades de los componentes. Siempre habrá una interfase entre las fases que

forman el material compuesto. En la Figura 1.7 a) hay un enlace directo entre la matriz y el refuerzo, en la Figura 1.7 b) y c) se observa un tercer componente llamado interfase que facilita la unión de las dos fases.

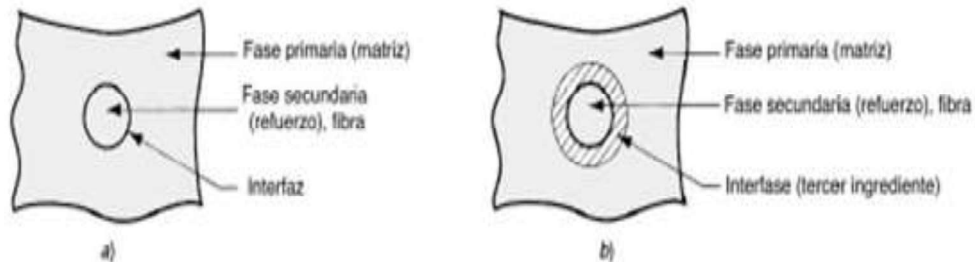


Figura 1.7. Uniones e interfaces de un material compuesto: a) enlace directo, b) intersase (Akovali, 2008, p. 182)

Los refuerzos deben estar unidos a la matriz, de tal manera que su resistencia y rigidez sean transmitidas al material compuesto, el comportamiento a la fractura también depende de la resistencia de la interfase.

La interfase es importante tanto si el refuerzo está en forma de fibra continua, discontinua o partículas, el papel de la interfase difiere según el tipo de refuerzo. Las características de la interfase son específicas para cada combinación fibra-matriz (Miravete, 2012, p. 100).

La adhesión entre la fibra-matriz dependerá de la fabricación del material compuesto. En la elaboración del material compuesto, la matriz se debe comportar como un líquido lo que permitirá que fluya por la superficie del refuerzo y permita con esto un contacto íntimo, permitiendo así un buen impregnado (Miravete, 2012, p. 105).

- **Unión en la interfase**

La unión entre las fibras empleadas como matriz y refuerzo puede ser atribuida a una serie de mecanismos que se dan en la interfase, bien como interacción entre

ellos o como fenómenos aislados (Wake, 2000, p. 291). Estos mecanismos de unión se describen a continuación:

- **Unión mecánica**

En la Figura 1.8 se observa la unión mecánica entre las superficies si estas son más rugosas más eficiente será la unión. Esta unión es poco efectiva para esfuerzos de tracción lo que no sucede para esfuerzos cortantes en donde esta unión es efectiva.

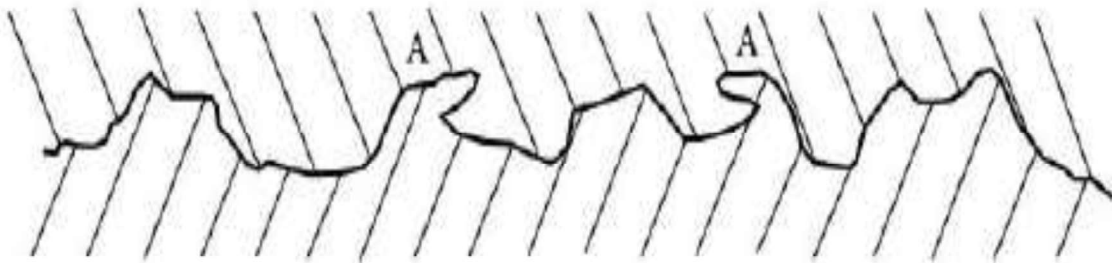


Figura 1.8. Unión mecánica entre el refuerzo y la matriz
(Miravete, 2012, p. 101)

- **Unión química**

En la Figura 1.9 se observa un enlace químico entre grupos de la superficie del refuerzo A y con los de la superficie B. La fuerza de la unión depende del número y el tipo de enlaces (Miravete, 2012, 102).

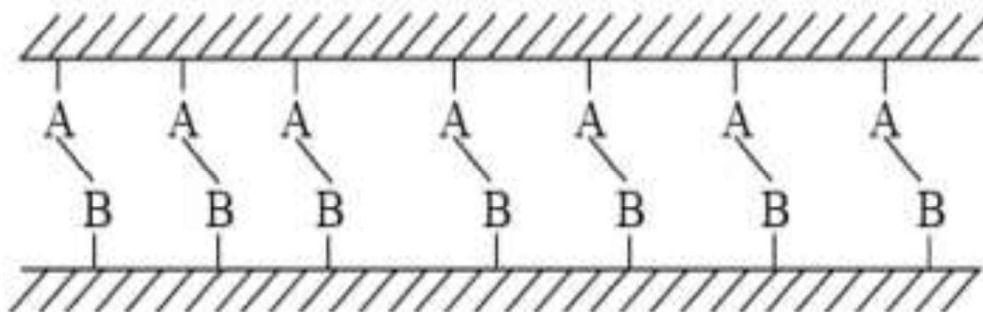


Figura 1.9. Unión química entre el refuerzo y la matriz
(Hull, 2000, p. 136)

- **Unión por interdifusión**

Se puede dar una unión entre dos superficies de polímeros en esta unión las moléculas de los componentes del material compuesto pueden difundirse en la interfase (Hull y Clyne 200, p. 135).

La fuerza de unión entre las fibras y la matriz dependerán del grado de entrecruzamiento molecular y del número de moléculas implicadas como se observa en la Figura 1.10.

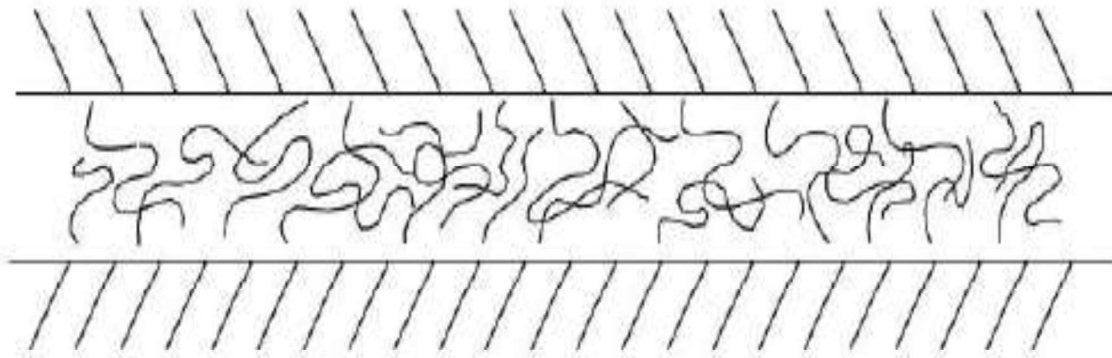


Figura 1.10. Unión formada por interdifusión entre el refuerzo y la matriz
(Miravete, 2012, p. 102)

La naturaleza de la unión entre la matriz y la fibra depende tanto de la ordenación atómica y de las propiedades químicas de la fibra, como de la conformación molecular y constitución química de la matriz de los polímeros. (Hull, 2000, p. 135).

- **Unión electrostática**

La unión se da al estar la superficie cargada positivamente y la otra negativamente, esta unión es efectiva a distancias muy pequeñas de orden atómico como se observa en la Figura 1.11 (Miravete, 2012, p. 101).

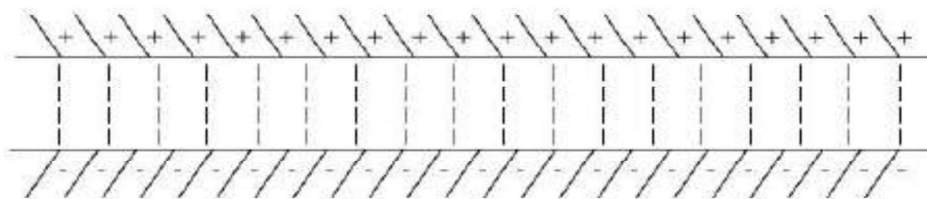


Figura 1.11. Unión electrostática entre el refuerzo y a matriz
(Miravete, 2012, p. 102)

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las materias primas utilizadas en este proyecto fueron: polietileno de alta densidad (PEAD) proporcionada por NUTEC, etilen vinil acetato (EVA) proporcionada por PF GROUP y virutas de cuero que provienen de la etapa de rebajado en el proceso de curtición del cuero. Las virutas de cuero fueron sometidas a un proceso de muestreo en cinco curtiembres y dos maquiladoras ubicadas en la ciudad de Ambato.

El muestreo se realizó tomando como referencia datos de la producción mensual de cuero en las empresas, con este dato se realizó una tabla porcentual de la producción de cada empresa para el total, con lo que se determinó los kg de muestra que se tomó en cada curtiembre y maquiladora, como se observa en la Tabla 2.1. Los datos de producción de cada empresa se los obtuvieron mediante una encuesta que se encuentra en el ANEXO I y el ejemplo de cálculo se muestra en el ANEXO II.

Tabla 2.1. Datos de producción y muestreo de virutas de cuero en cada empresa

Empresa	Producción (#pieles/mes)	Porcentaje de producción (%)	Muestra (kg)
Tenería Ecuapiel	1 200	12,83	13
Curtiduría Hidalgo	1 000	10,70	11
Curtiduría Castro	1 000	10,70	11
Curtiduría Martínez	700	7,49	8
Tenería Neogranadina	450	4,81	5
Raspado de pieles	4 000	42,78	44
Maquiladora Bombillo	1 000	10,70	11
TOTAL	9 350	100	103

Antes de la caracterización de las virutas de cuero la muestra tomada de cada empresa se procedió a homogeneizar y reducir la muestra para lo cual se realizó lo siguiente:

- Se vaciaron las muestras proporcionadas sobre el suelo
- Se homogenizó el material con la ayuda de una pala.
- Se apiló el material hasta tener una forma cónica.
- Se aplanó con cuidado la pila hasta obtener un espesor y un diámetro uniforme, se dividió en 4 partes iguales.
- Se eliminó 2 de las partes diagonalmente opuestas, se realizó este procedimiento 3 veces más hasta tener una muestra representativa.

El proceso antes mencionado se observa en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Proceso de homogenización y reducción de la muestra de virutas de cuero

La caracterización de la muestra de virutas de cuero se lo hizo con la finalidad de que el procedimiento aquí propuesto sea aplicable para los residuos que tengan las mismas características.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

2.1.1 VIRUTAS DE CUERO

La caracterización de las virutas de cuero consistió en: 1) Humedad; 2) Distribución de tamaños de partícula; 3) Densidad aparente; 4) Análisis termogravimétrico TGA. Los métodos utilizados se describen a continuación.

2.1.1.1 Humedad

El procedimiento se realizó según la norma ASTM D3790-79 "*Standard Test Method for Volatile Matter (Moisture) of Leather by Oven Drying*". Se pesó 3 g de virutas de cuero en una capsula de porcelana previamente seca y pesada, se colocó los crisoles con la viruta en una estufa VENTICELL a 100 °C por 16 h, se enfrió en un desecador por 2 h y se pesó en una balanza analítica marca Denver Instrumet Company.

2.1.1.2 Distribución de tamaño de partícula

Se realizó según la norma ASTM D1921-12 "*Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials*". Para esto se seleccionó un conjunto de 8 tamices normalizados malla N° 4,16, 20, 30, 50, 60,100 y 200 se pesaron y colocaron en un agitador mecánico marca HUMBOLT. Se pesó la muestra y se dejó en agitación continua por 30 min, se abrieron los tamices y se pesaron. Se restó el valor obtenido con el peso de cada tamiz y se obtuvo el peso de viruta retenida.

2.1.1.3 Densidad aparente

El procedimiento se realizó según la norma ASTM D1895-10 “*Standard Test methods Apparent Density, Bulk Factor, and pourability of Plastic Materials*”. Se usó una balanza marca METTLER-TOLEDO, embudo y una probeta graduada para medir el volumen que ocupa determinada cantidad de material, el montaje del equipo para la determinación de la densidad se muestra en la Figura 2.1.



Figura 2.2. Montaje del equipo para determinación de densidad aparente de virutas de cuero

2.1.1.4 Análisis termogravimétrico

Este ensayo se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM E1131-08 “*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*”. Se pesó alrededor 10 mg de muestra y se la colocó en el portamuestras de la termobalanza marca Shimadzu modelo TGA-50 115V. El análisis se desarrolló con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 800 °C, se determinó la temperatura en la que el material empieza a degradarse.

2.1.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) Y ETILEN VINIL ACETATO (EVA)

La caracterización de los materiales puros consistió en: 1) Índice de fluidez; 2) Densidad; 3) Calorimetría diferencial de barrido DSC; 4) Análisis termogravimétrico TGA. Los métodos utilizados se describen a continuación.

2.1.2.1 Índice de fluidez

Se realizó de acuerdo con la norma ASTM D1238-10 "*Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*" a una temperatura de 190 °C y 2,16 kg usando un plastómetro de extrusión marca Instron modelo MF20, para determinar la cantidad de material que fluye por un orificio de un capilar dado en 10 min. Se pesó 4 g de material y se colocó en el espacio confinado del equipo, los pedazos de material obtenido se pesaron en la balanza analítica marca Denver Instrument Company.

2.1.2.2 Densidad

El procedimiento se llevó a cabo según la norma ASTM D792-08 "*Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*". Se colocó una muestra de peso determinado en el accesorio normalizado para medir densidades marca METTLER-TOLEDO, que fue acoplado a la balanza analítica marca Denver Instrument Company, se empleó agua destilada como líquido de inmersión a una temperatura de 19 y 20 °C medida con un termómetro acoplado al equipo normalizado, se tomó el peso de la muestra en el aire y luego sumergido en el agua registrando la variación de peso. La densidad final se corrigió según la temperatura de trabajo y la densidad del agua.

2.1.2.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC

Se realizó según la norma ASTM D3418-08 "*Standard Test method for transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers y Differential Scanning Calorimetry*", en un calorímetro diferencial de barrido Netzsch

modelo DSC 204 F1 Phoenix, se trabajó en atmosfera inerte con un flujo de 250 ml/min de nitrógeno. Se pesó la celda de aluminio junto con la muestras en una balanza marca Libror modelo AEL-40SM. En este ensayo se establecieron los puntos de fusión y la existencia de algún otro tipo de material.

2.1.2.4 Análisis termogravimétrico

El procedimiento se desarrolló de acuerdo con la norma ASTM E1131-08 "*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*". Se pesó alrededor de 10 mg de muestra y se la colocó en el portamuestras de la termobalanza.

La prueba se llevó a cabo con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 800 °C, se determinó la temperatura en la que el material empieza a degradarse.

2.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO QUE PERMITAN INCORPORAR VIRUTAS DE CUERO EN LA MATRIZ TERMOPLÁSTICA

2.2.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN LA EXTRUSORA

La extrusión se realizó en una extrusora de doble husillo co-rotante marca JIANGYSU XINDA, del Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros.

2.2.1.1 Curvas de calibración

Para dosificar la mezcla de PEAD-EVA y virutas de cuero, se construyeron curvas de calibración de la tolva secundaria 1 que alimenta PEAD-EVA y de la tolva secundaria 2 que alimenten virutas de cuero como se indica en la Figura 2.3.

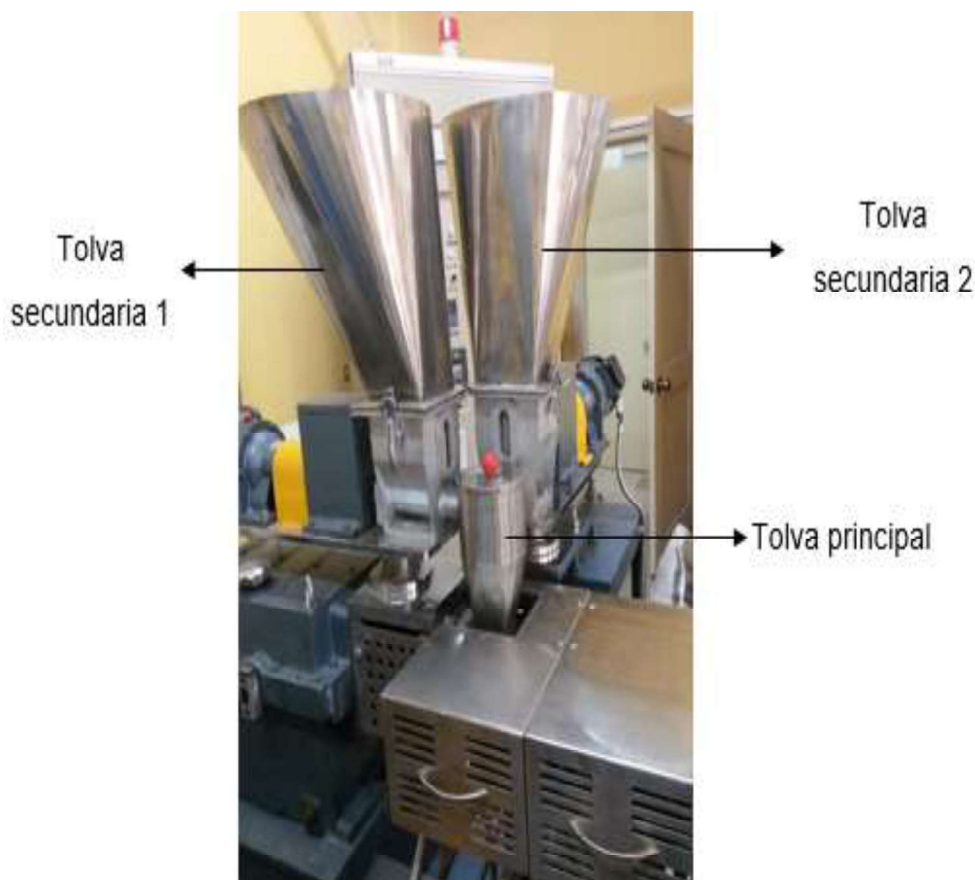


Figura 2.3. Tolvas principal y secundaria de dosificación del material de la extrusora

La calibración de las tolvas se realizó mediante el siguiente procedimiento:

- Se llenaron las tolvas hasta una altura determinada, esta altura se mantuvo durante todo el proceso, se compensó conforme a lo que iba saliendo.
- Se prendió el motor de la tolva y se fijó la velocidad de giro del tornillo, se esperó a que el flujo se estabilice y se tomó la muestra durante un minuto y se pesó.
- Se realizó este procedimiento para diferentes velocidades de giro, para cada punto se realizó por triplicado
- Se elaboró un gráfico flujo másico versus velocidad de giro para conocer la cantidad de material que se puede dosificar a determinada velocidad.

Se construyeron curvas de calibración para cada tamaño de viruta y para cada composición de PEAD – EVA.

2.2.1.2 Perfil de temperatura

Mediante pruebas preliminares se determinó el perfil de temperatura de procesamiento en la extrusora. Para lo cual se fijó el perfil de temperatura para la matriz PEAD-EVA tomando en cuenta las condiciones obtenidas en la caracterización del material y los sugeridos por bibliografía, se variaron las temperaturas hasta lograr que el material fluya continuamente y no presente problemas de atascamiento dentro del barril de giro del husillo.

Se estableció un perfil de temperatura (7 zonas de calentamiento), para cada composición de PEAD - EVA ya que al aumentar el contenido de EVA fue necesario disminuir la temperatura debido a que el material empezaba a degradarse. En función de esta información se estableció el perfil de temperaturas para las mezclas con la incorporación de virutas.

2.2.1.3 Velocidad de los husillos

Mediante pruebas preliminares se estableció la factibilidad de procesar hasta 0,5 kg/h de material, con base a este flujo másico y la composición de cada material requerido se determinó las velocidades de giro de cada tolva mediante las curvas de calibración.

La determinación de la velocidad del doble husillo se efectuó en función de las composiciones del material requerido.

La producción de 0,5 kg/h de material se determinó por pruebas previas ya que al aumentar la producción, la alimentación de las tolvas aumentaba saturando el espacio de la cámara de extrusión y evitando así que el husillo girara.

2.2.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para conocer la influencia de los parámetros: contenido de virutas de cuero, tamaño de partícula de virutas de cuero y contenido de etilen vinil acetato, se utilizó un diseño experimental factorial 2^3 con una réplica. Se trabajó con tres variables, de dos niveles cada una, las cuales se detallan en la Tabla 2.2 con su respectiva denominación en el diseño.

Tabla 2.2. Factores y niveles del diseño experimental

Factores	Niveles	
Composición de virutas de cuero	20 %	-1
	40 %	1
Tamaño de partícula de cuero	300-600 um (retenido #50)	-1
	600-850 um (retenido #30)	1
Contenido de EVA	10 %	-1
	25 %	1

2.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL OBTENIDO CON SU RESPECTIVA MATRIZ TERMOPLÁSTICA

De la granza obtenida de la extrusora a las diferentes composiciones se elaboraron probetas mediante moldeo por inyección en una inyectora marca BOY 30D.

2.3.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN LA INYECTORA

Se establecieron las siguientes condiciones de procesamiento:

- Perfil de temperaturas de inyección que consta de 4 zonas de calentamiento se las estableció tomando como referencia las temperaturas de extrusión.
- Presión de inyección y presión de mantenimiento para cada mezcla hasta obtener piezas completas

2.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS

La caracterización de las probetas se realizó tanto para las mezclas con virutas de cuero como para los materiales sin incorporar virutas de cuero.

2.3.2.1 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron usando la norma ASTM D 638-10 "*Standard test Method for Tensile Properties of Plastic*", se usó un equipo de ensayos universal marca INSTRON modelo 3365. La velocidad de ensayo fue de 50mm/min.

2.3.2.2 Ensayo de dureza shore D

Los ensayos de dureza se realizaron usando la norma ASTM D 2240-15 "*Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*", se usó un durómetro Shore A, marca Ceast, modelo 43950.

2.3.2.3 Evaluación del mezclado dispersivo-distributivo

Para analizar el mezclado dispersivo-distributivo se elaboraron placas cuadradas por moldeo por compresión en una prensa calefactada marca Carver modelo 11 a una temperatura de 160 °C dejando que el material funda por 5 min esto se realizó para cada composición, estas placas fueron escaneadas y se verificó que no existan zonas que el material presente solo PEAD-EVA o solo virutas,

asegurando homogeneidad en el color de las placas. También se analizó el mezclado dispersivo y distributivo a contraluz por medio de un negatoscopio.

2.3.2.4 Microscopía electrónica de barrido

Las mezclas seleccionadas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido. Se usó las probetas que se fracturaron en los ensayos de tracción, las muestras fueron cortadas, se limpiaron con alcohol y revestidas de oro para aumentar su conductividad, mejorando así la imagen visualizada en el microscopio. Se usaron 80, 200 y 900 aumentos.

2.3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para evaluar las propiedades del material obtenido con su respectiva matriz se utilizó un diseño completamente al azar (DCA). En la Tabla 2.3. Se observa las composiciones de los materiales tratados.

Tabla 2.3 Composiciones de los experimentos tratados

Número	Composición		
	Concentración de EVA	Concentración de viruta	Tamaño de virutas
1	10	20	retenido # 30
2	10	20	retenido # 50
3	10	40	retenido # 30
4	10	40	retenido # 50
5	25	20	retenido # 30
6	25	20	retenido # 50
7	25	40	retenido # 30
8	25	40	retenido # 50
9	10	-	-
10	25	-	-

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

3.1.1 VIRUTAS DE CUERO

3.1.1.1 Humedad

Los valores de humedad determinados en las muestras de virutas de cuero se presentan en la Tabla 3.1. De acuerdo con los valores encontrados se determinó que las virutas de cuero deben ser sometidas a un secado previo, ya que la bibliografía sugiere que para un buen procesamiento de las virutas estas deben estar secas con un porcentaje de humedad menor al 1 % (Ambrósio, Lucas, Otaguro, y Costa, 2011, p. 777; Madera, Aguilar, Márquez, y Vázquez, 2002, p. 992). Los cálculos correspondientes se detallan en el ANEXO III.

Tabla 3.1. Porcentajes de humedad de virutas de cuero en corridas paralelas

Muestra	Humedad (%)
1	44,04
2	44,06
Promedio (%)	44,09
Desviación estándar	0,03

3.1.1.2 Curva de secado

En la Figura 3.1 se observa el porcentaje de humedad perdido respecto al tiempo, el ensayo se realizó por triplicado, se puede ver que durante la primera hora se da la mayor pérdida de humedad, hasta llegar a un punto donde el porcentaje de humedad tiende a ser constante pasada las 2 h.

De este análisis se ha determinado que las virutas de cuero deben ser sometidas a un proceso de secado mayor a 2 h a una temperatura de 105 °C. Al secar aproximadamente 10 Kg de virutas, fue necesario un tiempo de secado de 16 h y un mezclado para lograr que todo el material se seque uniformemente.

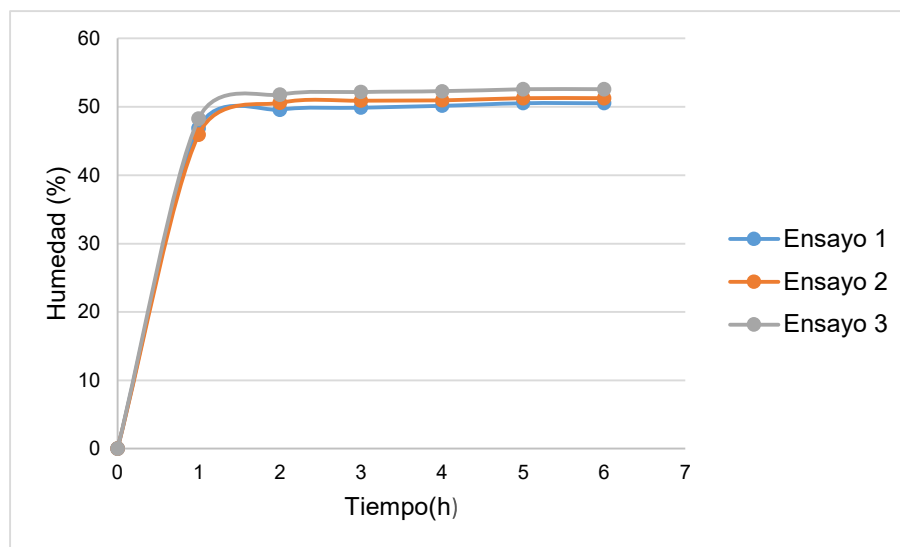


Figura 3.1. Curvas de secado de virutas de cuero durante 6 h para tres muestras realizadas en paralelo

3.1.1.3 Distribución de tamaños de partícula

En la Tabla 3.2 se presenta la distribución de tamaños para cada tamiz utilizado, según revisión bibliográfica se estableció que el tamaño adecuado para el procesamiento de las virutas de cuero, es menor a 1,5 mm (Ambrósio et al., 2011, p. 777; Madera et al., 2002, p. 992) que corresponden a los tamices malla 20, 30, 50, 60, 100, 200.

En la Figura 3.2 se determinó el d80 el que determina que el 80 % de la muestra es de 3500 μm que son las virutas más gruesas que quedan retenidas en la malla 16.

Se descartó los retenidos de la malla 4 y 16 debido a que no fue posible la dosificación en la tolva de alimentación ya que las virutas eran demasiado grandes y se atascaban, también se puede ver que el porcentaje de peso retenido de las mallas 60, 100 y 200 corresponden a 2,08 %, 3,4 % y 1,16 % respectivamente cuyos valores son muy bajos, para lo cual se realizó un proceso de molienda con lo que se consiguió mayores porcentajes retenidos para las mallas 60,100 y 200 pero no fue posible una buena dosificación en la tolva de alimentación, ya que el material se aglomeraba; por lo que se seleccionó el material retenido en la malla 30 y 50, para estos tamices se puede ver que el porcentaje de peso retenido es de 12,7 % y 17,1 % respectivamente valores superiores a los de los otros tamices y cuyos tamaños no presentaron problemas en la dosificación del material.

Tabla 3.2. Porcentaje retenido de cuero en cada uno de los tamices

Malla	Abertura de la malla	Peso retenido	Porcentaje de peso retenido	Porcentaje retenido acumulado	Porcentaje pasado acumulado
	(um)	(g)	(%)	(%)	(%)
4	4 760	6,31	12,62	12,62	87,38
16	1 190	19,73	39,46	52,08	47,92
20	841	5,66	11,32	63,40	36,60
30	595	6,35	12,70	76,10	23,9
50	297	8,55	17,10	93,20	6,80
60	250	1,04	2,08	95,28	4,72
100	149	1,70	3,40	98,68	1,32
200	74	0,58	1,16	99,84	0,16
finos	>74	0,08	0,16	100	0
Total		50	100		

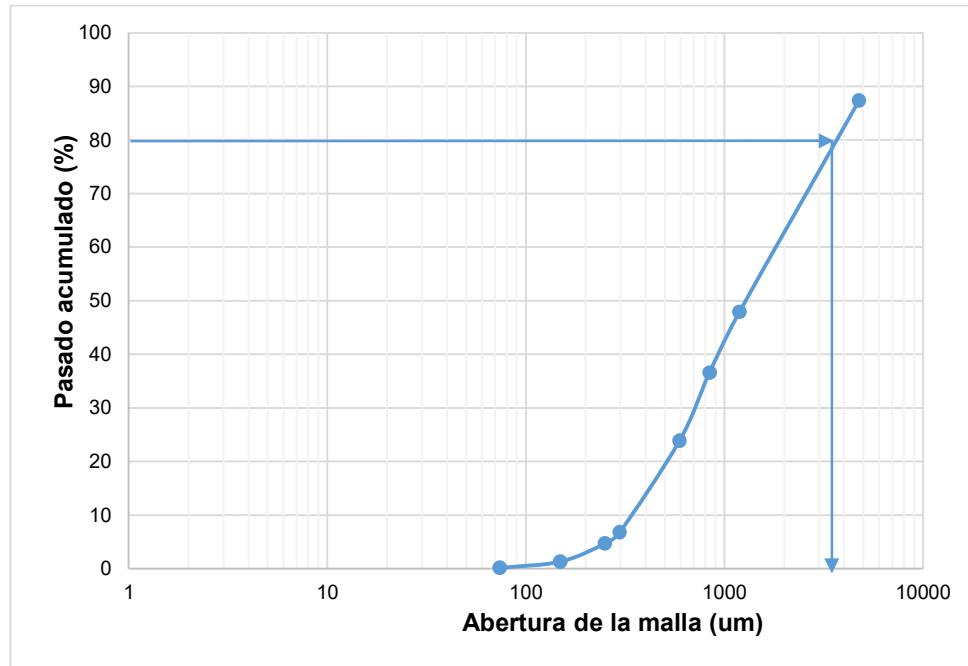


Figura 3.2. Distribución de tamaños d80

3.1.1.4 Densidad aparente

En la Tabla 3.3 podemos observar los valores de densidad para cada uno de los tamaños de virutas utilizados en este trabajo.

La densidad aparente varía notablemente según el tamaño de partícula, se observa que mientras menor es el tamaño de partícula mayor es el valor de la densidad aparente, esto se debe a que mientras menor es el tamaño, mayor es el área de contacto entre las virutas. Podemos ver que el valor para las virutas del retenido malla # 30 es de $0,58 \text{ g/cm}^3$ y para el retenido malla # 50 es de $0,66 \text{ g/cm}^3$.

Si la densidad aparente presenta un valor bajo, el material presenta problemas al momento de moverse a la parte inferior de la tolva por acción de su propio peso, quedándose atascado y dando lugar a la formación de puente o arco en la garganta de la tolva, para evitar esto se agitó frecuentemente el material (Beltrán y Marcilla, 2012, p. 117).

Tabla 3.3. Densidades aparentes de las virutas de cuero

Peso (g)		Densidad Aparente (g/cm ³)	
Retenido malla #30	Retenido malla #50	Retenido malla #30	Retenido malla #50
58,79	65,75	0,59	0,66
56,37	65,40	0,56	0,65
57,36	66,49	0,57	0,66
Promedio		0,58	0,66
Desviación estándar		0,0122	0,0056

3.1.1.5 Análisis termogravimétrico TGA

Para evaluar la estabilidad térmica de las virutas de cuero durante el procesamiento de extrusión e inyección, estas fueron sometidas a dos análisis termogravimétrico para su verificación como se observa en el ANEXO IV.

En la Figura 3.3 se muestra el termograma obtenido para las virutas de cuero recicladas. Se observa que la pérdida de peso se da en cuatro pasos:

El primer paso empieza a los 23,52 ° C y termina a los 110,20 ° C con una pérdida de peso del 44,03 %, siendo esta la mayor pérdida de peso, que corresponde a la pérdida de agua de las virutas de cuero que concuerda con el cálculo de la humedad anteriormente mencionado de 44,0952 %.

El segundo paso empieza a los 111,23 ° C y finaliza los 258,38 ° C con una pérdida del 1,973 % de peso, esta pérdida es atribuida a componentes volátiles como aceites y grasas de bajo peso molecular (Ambrósio et al., 2011, p. 778).

En el tercer paso se pierde el 21,086 % de peso, desde los 259,53 ° C hasta los 423,63 ° C que corresponde a la desnaturalización de las proteínas presentes en el

colágeno del cuero y a la calcinación del material (Yang et al., 2015, p 415; Ramaraj, 2006, p. 3065; Ambrósio et al., 2011, p. 778).

El cuarto y último paso empieza a los 423,63 ° C y finaliza a los 847,14 ° C con una pérdida de 14,862 % debido probablemente a la degradación adicional de las fibras carbonizadas de colágeno. (Yang et al.,2015, p. 415).

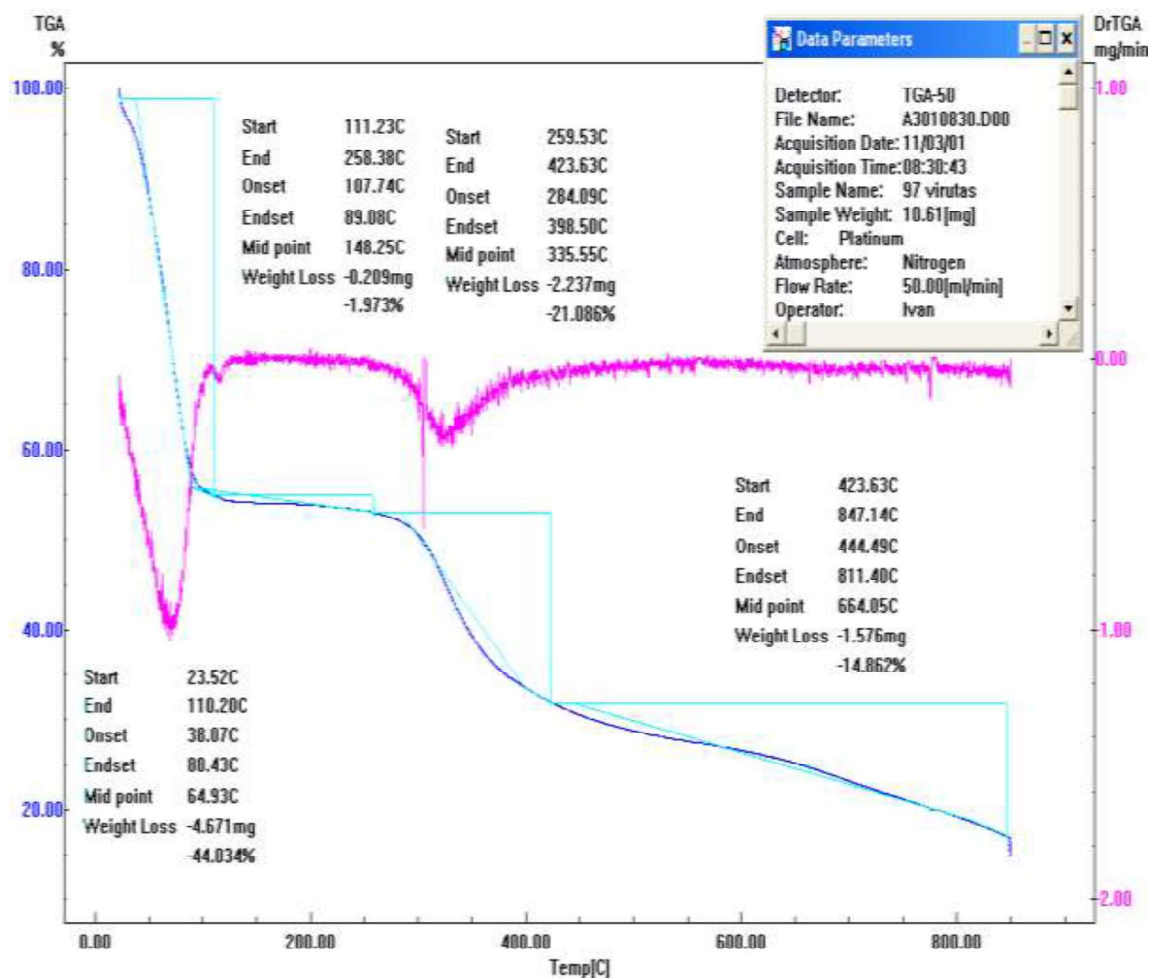


Figura 3.3. Termograma del análisis térmico TGA de las virutas de cuero

Por lo tanto se puede decir que no hubo ningún riesgo de descomposición de las virutas de cuero durante el proceso de extrusión y posterior inyección ya que estos procesos se realizaron a temperaturas comprendidas entre 90 y 190 °C.

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) Y ETILEN VINIL ACETATO (EVA)

3.1.2.1 Índice de fluidez

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de índice de fluidez para polietileno de alta densidad y etilen vinil acetato. Los valores de estos dos polímeros son altos, el del polietileno que es característico de una poliolefina y el del EVA debido a su baja viscosidad.

Los polímeros con alto índice de fluidez presentan baja viscosidad y son más fáciles de procesar lo que nos indica que los polímeros a mezclarse serán fáciles de procesar debido a su alto índice de fluidez y podrán ser sometidos sin dificultad a procesos de extrusión y de inyección (Cedeño, 2006, p. 80).

Tabla 3.4. Índice de fluidez del polietileno de alta densidad (PEAD) y etilen vinil acetato (EVA)

Medición	MFI (g/10min)	
	PEAD	EVA
1	9,122	6,313
2	9,108	6,089
Promedio	9,115	6,201
Desviación estándar	0,158	0,010

Según Cedeño, la compatibilidad del EVA con otros polímeros depende del índice de fluidez; así pues, polímeros con índice de fluidez elevados (viscosidad baja) tienden a mostrar mejor compatibilidad, por lo tanto el índice de fluidez permitió establecer la compatibilidad de los dos polímeros para ser procesados juntos. Al tener valores cercanos se evita problemas debido a su viscosidad, si se procesara

polímeros con índices de fluidez alejados entre sí, el que tendría menor índice de fluidez y por ende mayor viscosidad, presentaría problemas a fluir con mayor rapidez que el polímero con mayor índice de fluidez. Al tener valores cercanos garantiza mezclas finales con composiciones exactas a las requeridas o a las programadas en la dosificación.

3.1.2.2 Densidad

En la Tabla 3.5 se presenta el valor de las densidades del polietileno de alta densidad y del etilen vinil acetato. Los cálculos correspondientes se detallan en el ANEXO V.

Según bibliografía para el etilen vinil acetato, la densidad se encuentra en un rango de 0,93-0,96 g/cm³, dependiendo el contenido de vinil acetato (VA) (Zhen, Pengfei, Hongmei, Shaoping y Shaojie, 2006, p. 2023); para el polietileno de alta densidad la densidad se encuentra en un rango de 0,94- 0,97 g/cm³ (Peacock, 2000, p. 2).

En la Tabla 3.5 se indican las densidades tanto para EVA como para PEAD, cuyos valores está dentro del rango indicado para cada uno.

Tabla 3.5. Densidad del polietileno de alta densidad (PEAD) y etilen vinil acetato (EVA)

Temperatura (°C)	Densidad (g/ cm ³)	
	PEAD	EVA
21	0,9417	0,9507
21	0,9500	0,9540
21	0,9464	0,9638
Promedio	0,9464	0,9596
Desviación estándar	0,0043	0,0068

3.1.2.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC

En la Figura 3.4 y Figura 3.5 se observa los termogramas realizados para el polietileno de alta densidad (PEAD) y para el etilen vinil acetato (EVA) puros respectivamente.

Por medio de los termogramas se determinó las temperaturas de fusión para cada polímero, también se confirma que no existe la presencia de otros componentes poliméricos pues solo se observa un punto de fusión en el termograma del PEAD.

Según bibliografía para un polietileno de alta densidad la temperatura de fusión se encuentra en un rango de 125 - 135 °C (Ehrenstein, Ridel y Trawiel, 2004, p. 338) como podemos observar en la Figura 3.4 la temperatura de fusión del PEAD está fuera del rango indicado, este análisis fue realizado dos veces para su verificación como se indica en el ANEXO VI.

La temperatura de 143,1 °C al estar fuera del rango de un polietileno de alta densidad, sugiere la presencia de una mezcla de polietileno de alto peso molecular con PEAD en su procesamiento primario, cuya temperatura de fusión es el resultado de esta mezcla (Chanda y Roy, 2006, pp. 3 - 4).

En la Figura 3.5 podemos observar dos picos, debido al reblandecimiento/reordenamiento de los segmentos de vinil acetato del EVA (Chanda y Roy, 2006, pp. 5).

El contenido de vinil acetato (VA) es un factor determinante en las características del EVA. El polietileno (PE) es un termoplástico parcialmente cristalino, que al introducir en su estructura un monómero flexible y polar, como es el VA, se rompe la regularidad estructural, aumentando la distancia entre las cadenas poliméricas que provoca una disminución de la cristalinidad (Chanda y Roy, 2006, p. 20)

Según bibliografía existe una dependencia de la cristalinidad con el contenido de VA, a medida que aumenta la proporción de VA van apareciendo fragmentos

amorfos, normalmente más blandos, que contribuyen a aumentar la transparencia y la flexibilidad (Woebcken, 2005, p. 230).

La temperatura de fusión para el etilen vinil acetato es de 73,8 °C, según Woebcken el punto de fusión varía al aumentar la cantidad de VA, ya que va disminuyendo hasta 50 °C al aproximarse la cristalinidad a cero.

Los datos obtenidos en los termogramas sugieren que la temperatura de fusión considerada para el proceso de mezcla debe ser mayor a 140 °C que corresponde a la temperatura del PEAD, siendo esta la mayor temperatura entre PEAD y EVA, pero no mayor a 190 °C, asegurando con este la fusión de los materiales y evitando la degradación del material.

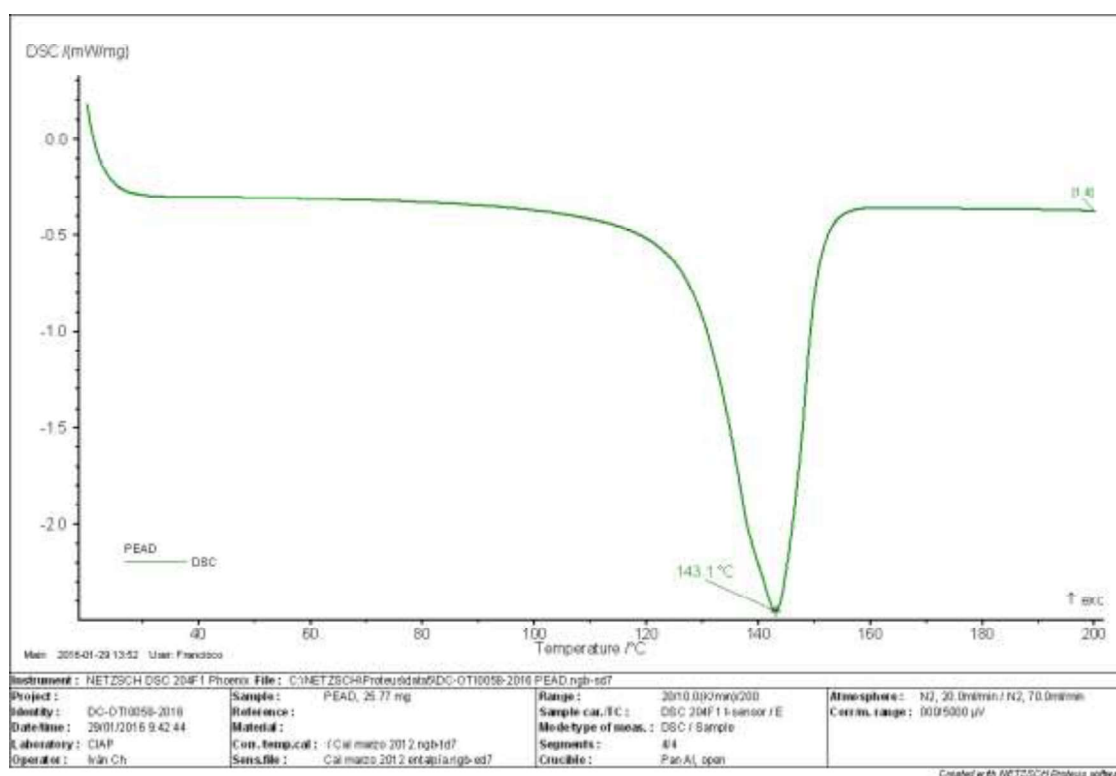


Figura 3.4. Termograma del análisis térmico DSC del polietileno de alta densidad (PEAD)

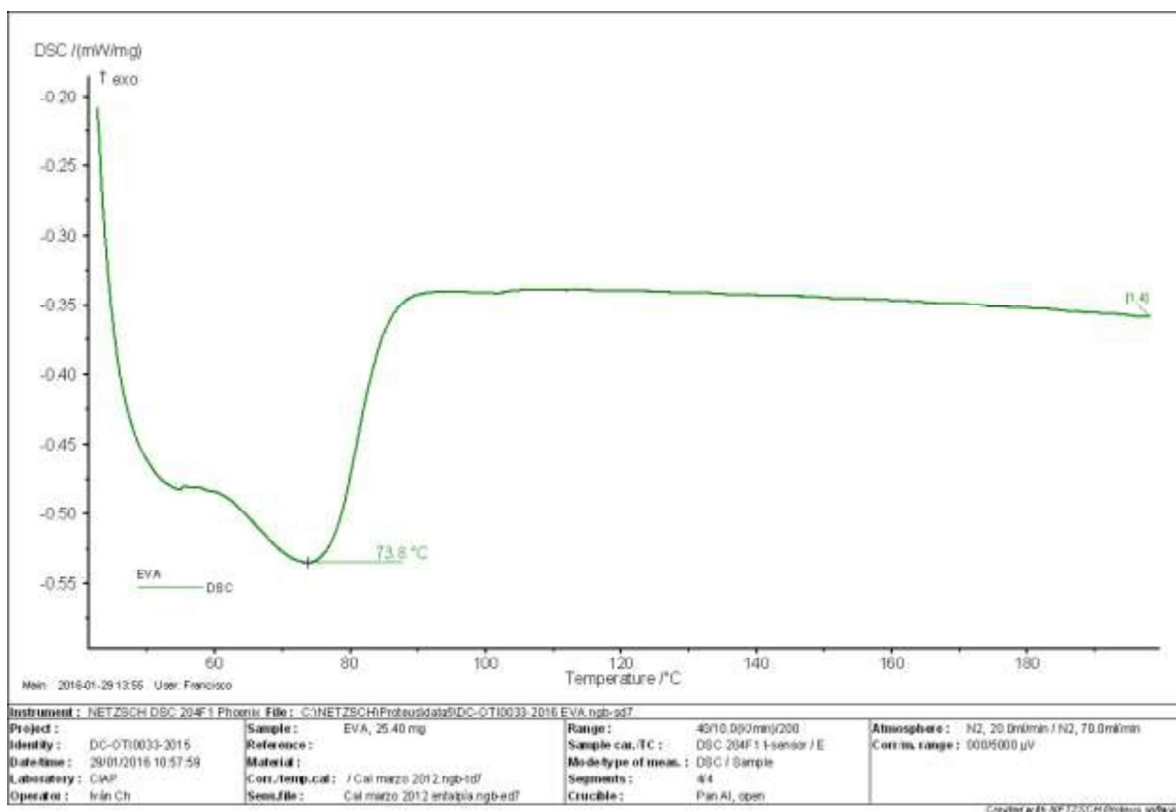


Figura 3.5. Termograma del análisis térmico DSC del etilen vinil acetato (EVA)

3.1.2.4 Análisis termogravimétrico TGA

En la Figura 3.6 y Figura 3.7 se muestra el proceso de descomposición térmica que sufre el PEAD y EVA puros respectivamente.

En la Figura 3.6 se indica la descomposición térmica que sufre el PEAD, donde se observa una única pérdida de peso de 99,76 % siendo esto un indicativo del proceso de descomposición térmica que sufre el polímero, este paso termina a los 490,24 °C.

En la Figura 3.7 se indica la descomposición térmica que sufre el EVA puro, en el que se distinguen dos pasos de descomposición que pueden asociarse a la presencia de los diferentes componentes de la muestra.

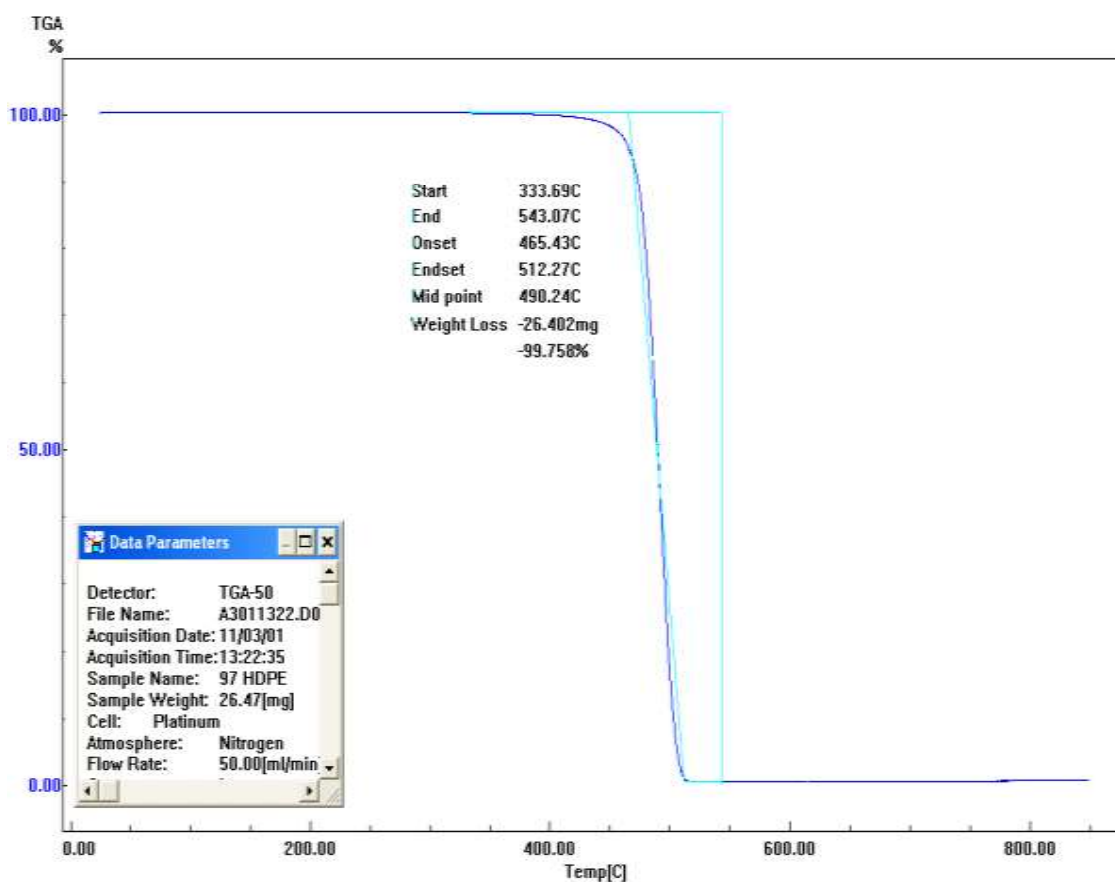


Figura 3.6. Termograma del análisis térmico TGA del polietileno de alta densidad (PEAD)

El primer paso se pierde el 19,65 % de peso, desde la temperatura 278,16 °C hasta los 400,77 °C está perdida correspondería a la descomposición del acetato de vinilo y desprendimiento de ácido acético del copolímero, mientras que en el segundo paso se daría la descomposición de la fracción etilénica que corresponde a una pérdida del 79,94 % Se puede apreciar que la temperatura de descomposición correspondiente a la mayor pérdida de peso es de 475,96 °C (Wenwei, Xiaoguang, Li, Yuefang y Jiazhen, 2000, p. 3348; Bernt- Áke, S., Erling, S., Márquez, A. 2002, p. 1761).

De esta información se puede decir que no hubo riesgo de descomposición del material durante el proceso de extrusión e inyección, que se realizó a temperaturas comprendidas entre 90 y 190 °C.

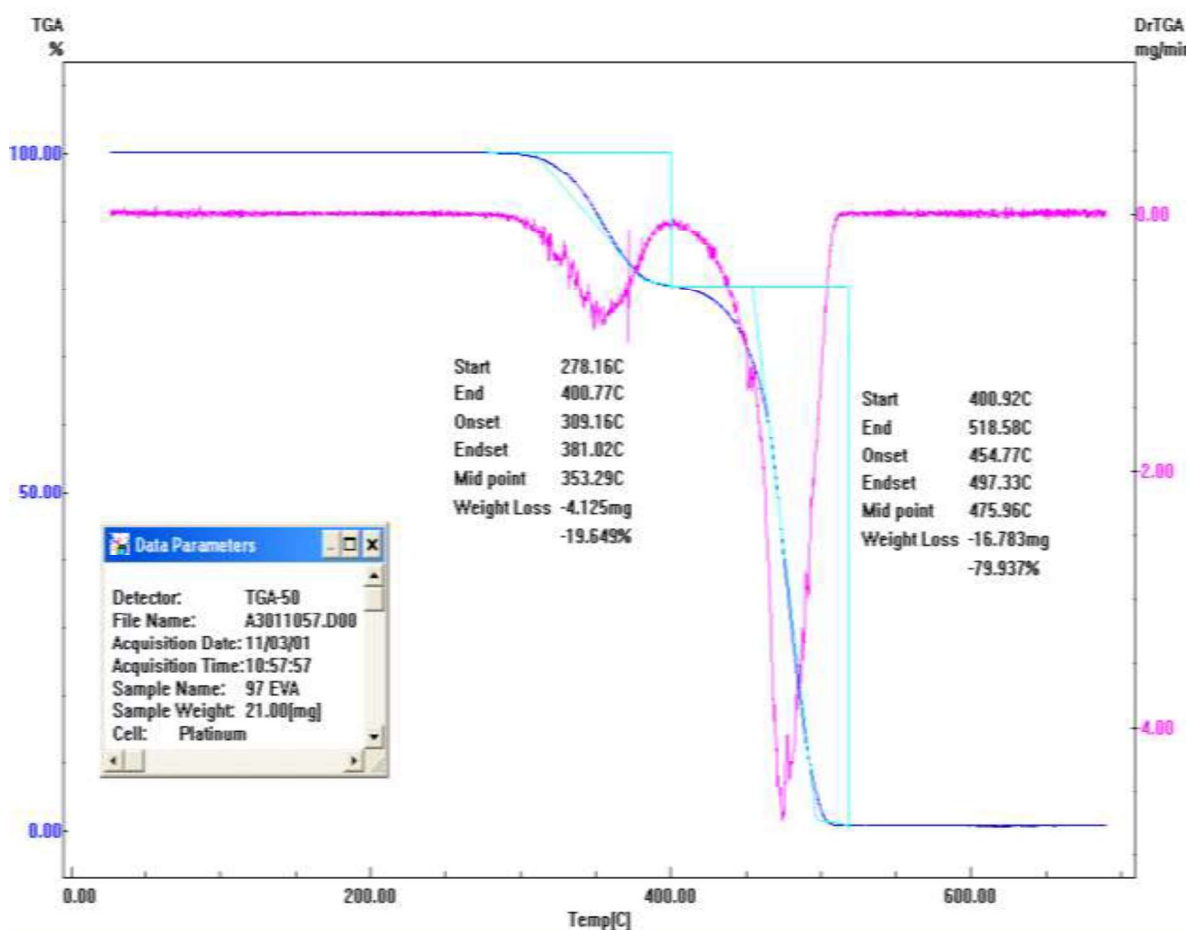


Figura 3.7. Termograma del análisis térmico TGA de etilen vinil acetato (EVA)

La caracterización de las virutas de cuero como las del polietileno de alta densidad y del etilen vinil acetato, nos permitieron establecer para las virutas de cuero un procesamiento de secado previo al proceso, así como el tratamiento que debían recibir en la tolva para evitar que el material se atasque durante su alimentación.

Tanto para el PEAD como para el EVA nos permitió establecer temperaturas de proceso las cuales nos garantizan que el material fluya sin dificultad y la degradación de los mismos.

3.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO QUE PERMITAN INCORPORAR VIRUTAS DE CUERO EN LA MATRIZ TERMOPLÁSTICA

3.2.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN LA EXTRUSORA

Para determinar las condiciones de procesamiento, se realizaron pruebas en la extrusora de doble husillo, se presentan a continuación los resultados obtenidos.

3.2.1.1 Perfil de temperatura

Se realizaron pruebas para establecer el perfil de temperaturas de procesamiento de las mezclas, este perfil consta de 7 zonas de calentamiento a lo largo del doble husillo, desde la zona de alimentación hasta la boquilla.

Según bibliografía para las mezclas PEAD-EVA se recomienda trabajar en un rango de temperaturas de 90-180 °C (Faker, Ghaffari y Seyyedi, 2008, p. 1835), por lo que se trabajó dentro de este rango de temperaturas para evitar posibles problemas de degradación del material. Este rango de temperaturas se lo seleccionó con base en los resultados obtenidos por DSC que se observan en la sección 3.1.2.3, el cual permite que el material se funda y fluya sin problema en la extrusora.

Para fijar las temperaturas de procesamiento se establecieron las temperaturas extremas en la extrusora: la temperatura de alimentación y la temperatura de la boquilla, variando las demás temperaturas gradualmente.

En la Tabla 3.6 se muestran los diferentes perfiles de temperaturas para la mezcla 90 - 10 % y 75 - 25 % de PEAD-EVA. Como se puede ver las temperaturas para las diferentes mezclas cambia ya que al aumentar el contenido de EVA este

empieza a presentar un cambio de color como se observa en la Figura 3.8, debido a la degradación del material razón por la cual se disminuye las temperaturas.

Según los valores de TGA reportados para las virutas de cuero, PEAD y EVA, estos muestran estabilidad a temperaturas superiores a los 180 °C, la degradación del material posiblemente se da al efecto térmico acumulativo que se produce en el proceso de extrusión (Beltrán y Marcilla, 2012, p. 65).



Figura 3.8. Fotografías de PEAD-EVA extruido a las mismas condiciones de temperatura (1:90 °C; 2:135 °C; 3:145 °C; 4:165 °C; 5:170 °C; 6: 175 °C; 7:180 °C a) composición 90 % - 10 %, b) composición 75 % - 25 %

Tabla 3.6. Perfil de temperaturas para las 7 zonas de calentamiento de la extrusora, para las composiciones 90 % – 10 % y 75 % – 25 %

Composición	Perfil de temperaturas (° C)						
	1	2	3	4	5	6	7
PEAD-EVA							
90-10	90	135	145	165	170	175	180
75-25	90	135	140	160	165	170	175

En función de esta información se estableció el perfil de temperaturas para las mezclas con la incorporación de virutas, que se indica en la Tabla 3.7, como se puede ver las temperaturas intermedias variaron, esto debido a que al incorporar

virutas de cuero surgieron problemas tales como: falta de fluidez del material, aumento del trabajo mecánico proveniente de los motores, degradación del material polimérico. El perfil de temperatura escogido fue el que permitió que el material fuera procesado sin provocar efectos adversos al material obtenido.

Tabla 3.7 Perfil de temperaturas para las 7 zonas de calentamiento de la extrusora, para las composiciones 90 % - 10 % y 75 % - 25 % de PEAD-EVA con 20 % y 40 % de incorporación de virutas de cuero

Composición	Perfil de temperaturas (°C)						
	1	2	3	4	5	6	7
(PEAD-EVA) %-Virutas %							
(90-10)-20	90	135	145	155	165	175	180
(75-25)-20	90	135	145	150	160	170	175
(90-10)-40	90	145	150	155	165	175	180
(75-25)-40	90	145	150	155	160	165	175

3.2.1.2 Curvas de calibración

Se construyeron curvas de calibración, para la dosificación del polietileno de alta densidad (PEAD) y etilen vinil acetato (EVA) previamente mezclado y para las virutas de cuero. En la tolva secundaria 1 se dosificó la mezcla PEAD y EVA, en la tolva secundaria 2 se dosificó las virutas de cuero como se observa en la sección 2.2.1.1.

En la Figura 3.9 se puede observar la curva de dosificación de la mezcla 75 % - 25 % de PEAD y EVA para un rango de velocidades de 1 a 5 Hz en intervalos de 0,5 Hz. Para la velocidad de 1 Hz se dosificara 4 g/min y para 5 Hz se dosifica 81,39 g/min. De la ecuación de la recta se determinó la velocidad de 0,71 Hz y 0,61 Hz que se necesitaba para la dosificación de 6,67 g/min y de 5 g/min que corresponden al 80 % y 60 % del flujo másico de 0,5 kg/h del material total respectivamente.

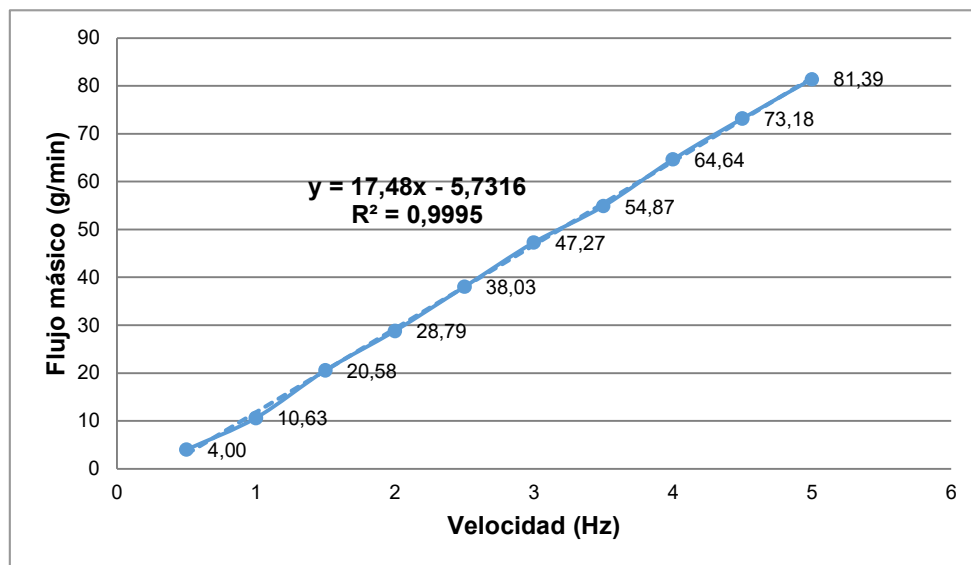


Figura 3.9. Curva de calibración de la tolva secundaria 1 de la extrusora para la mezcla 75 % - 25 % de PEAD y EVA

En la Figura 3.10 se puede observar la curva de dosificación de la mezcla 90-10% de PEAD y EVA para un rango de velocidades de 1 a 5 Hz en intervalos de 0,5 Hz. Para la velocidad de 1 Hz se dosificara 16,47 g/min y para 5 Hz se dosifica 103,29 g/min. De la ecuación de la recta se determinó la velocidad de 0,51 Hz y 0,43 Hz que se necesitaba para la dosificación de 6,67 g/min y de 5 g/min que corresponden al 80 % y 60 % del flujo másico de 0,5 kg/h del material total.

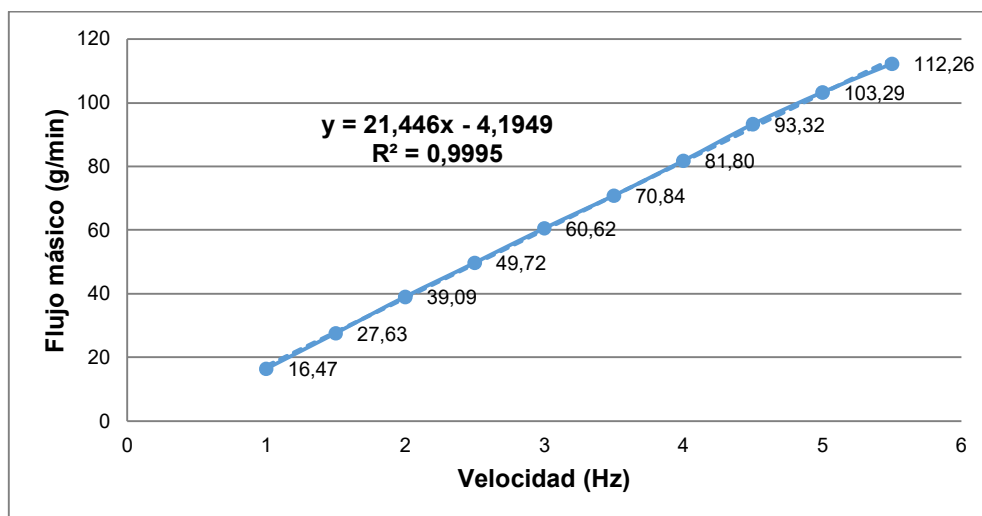


Figura 3.10 Curva de calibración de la tolva secundaria 1 de la extrusora para la mezcla 90 % - 10 % de PEAD y EVA

En la Figura 3.11 se puede observar la curva de calibración para las virutas del retenido malla #30 (tamaño comprendido entre 600-850 μm) para un rango de velocidades de dosificación de 1 a 5,5 Hz en intervalos de 0,5. Obteniendo para la velocidad de 1 Hz un flujo másico de 2,29 g/min y para 5,5 Hz un flujo de 11,45 g/min. Se determinó que para un flujo másico de 1,67 g/min y de 3,33 g/min se requiere una velocidad 0,67 Hz y 1,57 Hz respectivamente. Los valores de flujo másico corresponden al 20 % y 40 % de 0,5 kg/h del flujo másico total.

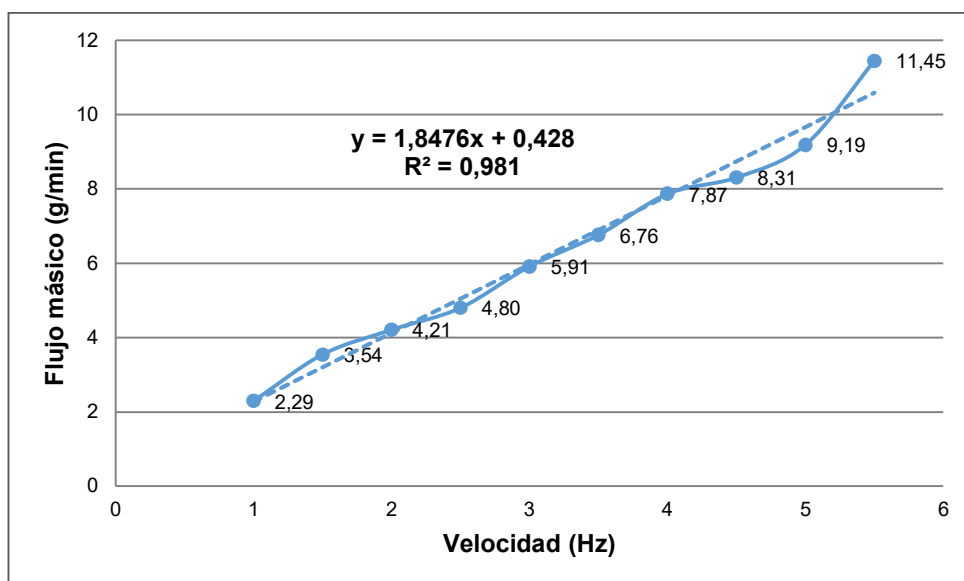


Figura 3.11. Curva de calibración de la tolva secundaria 2 de la extrusora para las virutas del retenido # 30

En la Figura 3.12 se puede observar la curva de calibración para las virutas del retenido malla #50 (tamaño comprendido entre 300-600 μm) para un rango de velocidades de dosificación de 1 a 5 Hz en intervalos de 0,5. Obteniendo para la velocidad de 1 Hz un flujo másico de 4,06 g/min y para 5 Hz un flujo de 20,81 g/min. Se determinó que para un flujo másico de 1,67 g/min y de 3,33 g/min se requiere una velocidad 0,40 Hz y 0,81 Hz respectivamente. Los valores de flujo másico corresponden al 20 % y 40 % de 0,5 kg/h del flujo másico total.

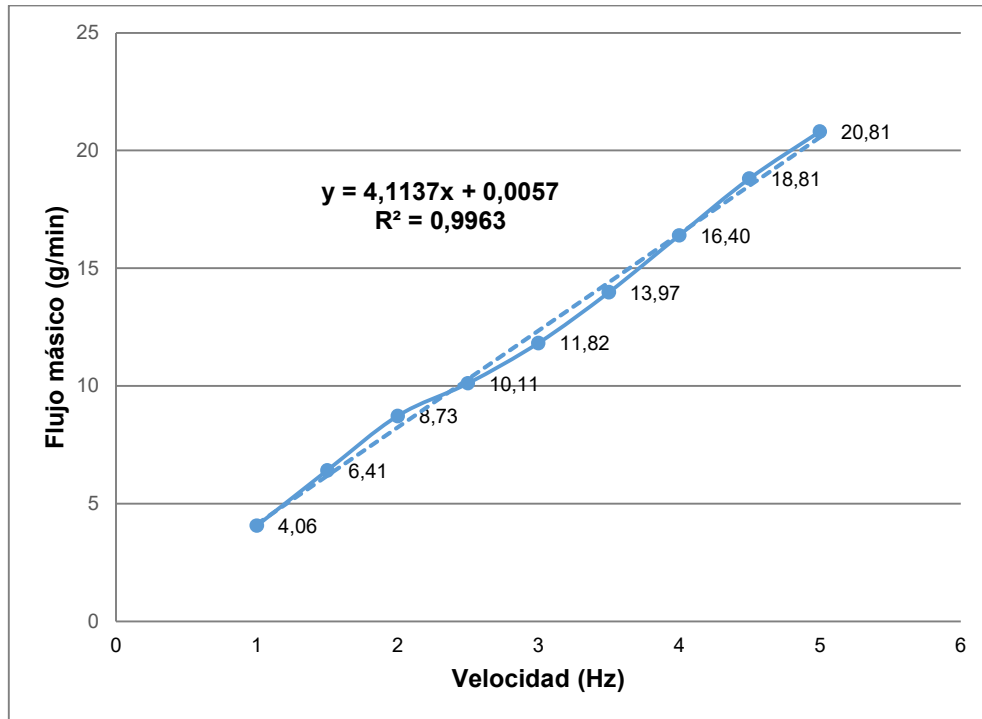


Figura 3.12. Curva de calibración de la tolva secundaria 2 de la extrusora para las virutas del retenido malla #50

Para cada mezcla de PEAD-EVA y tamaño de viruta el rango de velocidades de las tolvas fue diferente puesto que las densidades y tamaños de partículas eran diferentes.

3.2.1.3 Velocidades de los husillos

Para determinar las velocidades de los husillos se estableció la producción de 0,5 kg/ h de material, este valor fue resultado de varias pruebas preliminares que se realizaron a diferentes velocidades de husillo y de las tolvas de alimentación para cada una de las composiciones establecidas sin presentar problemas de atascamiento en la extrusión ,de alimentación en las tolvas o degradación del material y permitiendo así obtener un flujo constante de material y de buena calidad, con base en este flujo másico se ajustaron las velocidades de giro de las tolvas secundarias mediante las curvas de calibración mencionadas anteriormente. Los valores de las velocidades de las tolvas secundarias y del doble husillo se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Flujos máxicos y velocidades de los husillos de alimentación y del doble husillo de la extrusora para las diferentes composiciones

Porcentaje de virutas		Retenido malla #30		Retenido malla #50	
		20%	40%	20%	40%
PEAD-EVA (90%-10%)	Tolva secundaria 1 (Hz)	0,51	0,43	0,51	0,43
	Flujo máxico (g/min)	6,67	5,00	6,67	5,00
Virutas	Tolva secundaria 2 (Hz)	0,67	1,57	0,40	0,81
	Flujo máxico (g/min)	1,67	3,33	1,67	3,33
	Velocidad del doble husillo(Hz)	2,53	2,99	2,81	3,28
PEAD-EVA (75%-25%)	Tolva secundaria 1 (Hz)	0,71	0,61	0,71	0,61
	Flujo máxico (g/min)	6,67	5,00	6,67	5,00
Virutas	Tolva secundaria 2 (Hz)	0,67	1,57	0,40	0,81
	Flujo máxico (g/min)	1,67	3,33	1,67	3,33
	Velocidad del doble husillo(Hz)	2,73	3,18	2,53	3,18

Cada formulación requiere distintas condiciones de procesamiento ya que cada tamaño de viruta tiene diferentes características de flujo debido a la variación de su densidad aparente.

La velocidad de giro del doble husillo principal es diferente para cada composición como se observa en la Tabla 3.8, los efectos de la velocidad del husillo se ven reflejados en la apariencia del material extruido y su flujo, es decir si la velocidad de giro era baja el tiempo de residencia en la extrusora aumentaba provocando con esto que el material se degrade como se observa en la Figura 3.13, razón por la cual se probaron velocidades de giro del doble husillo mayores a las velocidades de dosificación de las tolvas secundarias.

Las velocidades del husillo encontradas permitieron mantener un flujo constante de material evitando así la acumulación a la entrada y la degradación del material.



Figura 3.13. Fotografía de PEAD-EVA y virutas de cuero: a) material extruido con velocidad de giro del doble husillo menor a las velocidades de dosificación de las tolvas secundarias, b) material extruido con velocidad de giro del doble husillo mayor a las velocidades de dosificación de las tolvas secundarias

3.2.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN LA INYECTORA

De la granza obtenida de la extrusora se elaboraron probetas mediante moldeo por inyección. Para establecer las condiciones de procesamiento en la inyectora, se realizaron algunas pruebas hasta obtener probetas completas y de buen aspecto,

con el fin de calibrar las condiciones en la inyectora, para obtener probetas completas y de peso constante, a continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.2.2.1 Perfil de temperatura

Se estableció un perfil de temperaturas que consta de 4 zonas como se observa en la Tabla 3.9.

Para determinar el perfil de temperaturas se tomó como referencia las temperaturas con las que se trabajó en la extrusora.

Las temperaturas varían con el incremento del porcentaje de virutas, al aumentar el porcentaje de virutas se necesitó mayor temperatura debido a que el material fluía con dificultad en el molde.

Estas temperaturas permitieron que el material fluya correctamente y evitaron que el material se degrade.

Tabla 3.9. Perfil de temperaturas de la inyectora para procesar PEAD-EVA con virutas de cuero

Composición (PEAD-EVA)%- Virutas%	Perfil de temperaturas (°C)			
	Zona 1 (Alimentación)	Zona 2 (Compresión)	Zona 3 (Dosificación)	Boquilla
80%-20%	150	160	170	180
60%-40%	160	170	180	190

3.2.2.2 Presiones de inyección

El proceso de inyección se llevó a cabo bajo las condiciones que se observan en la Tabla 3.10. La presión de inyección y presión de mantenimiento dependen de cada composición realizada.

Estas presiones se determinaron manteniendo el tiempo de inyección de 3 s y tiempo de mantenimiento de 5 s.

Tabla 3.10. Presiones de inyección 1 y 2 y presiones de mantenimiento para cada composición

Numero de Malla	Composición PEAD-EVA	Composición (PEAD-EVA)%-Virutas%	Presión de inyección 1 y 2 (%)	Presión de mantenimiento (%)
30	90 %-10 %	80 %-20 %	80	85
		60 %-40 %	98	93
50		80 %-20 %	79	85
		60 %-40 %	98	99
30	75 %-25 %	80 %-20 %	80	85
		60 %-40 %	90	95
50		80 %-20 %	80	85
		60 %-40 %	95	98

Las presiones encontradas permitieron obtener probetas completas y sin rebabas.

3.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL OBTENIDO CON SU RESPECTIVA MATRIZ TERMOPLÁSTICA

Las pruebas se realizaron sobre probetas obtenidas mediante moldeo por inyección. Los resultados de los ensayos son el promedio de al menos cinco

probetas ensayadas se reportó resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza Shore D.

En la Figura 3.14, Figura 3.15 y Figura 3.16 se compararon las propiedades mecánicas (tracción, elongación y dureza) de los materiales compuestos con los de su respectiva matriz (PEAD - EVA), para verificar la influencia del tamaño de partícula y concentración de virutas.

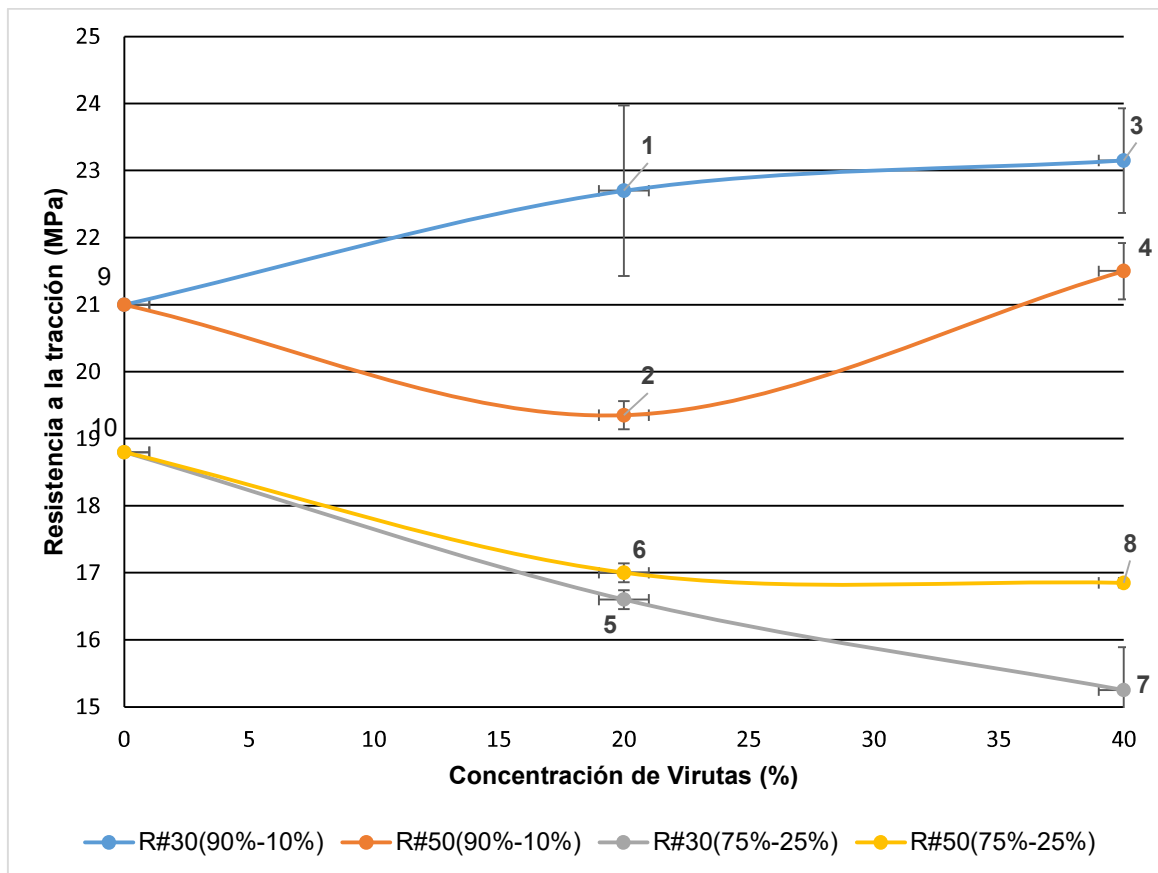


Figura 3.14 Efecto del contenido de virutas de cuero en la resistencia a la tracción de los materiales compuestos con su respectiva matriz (PEAD- EVA)

De acuerdo a bibliografía, teóricamente la fuerza máxima del refuerzo de los materiales compuestos, se obtendría al incorporar un alto porcentaje de relleno si se diera un mecanismo de transferencia de tensión eficaz en la interface (Mydul, tofiq, Monimul y Hamidulet ,2008 p. 110). Los resultados obtenidos para la

resistencia a la tracción fueron los esperados, ya que efectivamente los materiales que contenían la mayor concentración de virutas de cuero tanto para el retenido # 30 como para el retenido # 50; presentaron valores de resistencia a la tracción mayores que los de su matriz (90 % - 10 %) como se observa en la Figura 3.14. La presencia de virutas de cuero aumento el valor de resistencia a la tracción como se observa en el punto 1 y 3 siendo estos estadísticamente iguales, esto nos indica que existe una buena adhesión interfacial entre las virutas y la matriz. Esto no sucedió para la concentración del 20 % para el retenido #50, ya que el valor de resistencia a la tracción disminuyo debido posiblemente a una mala dispersión de las virutas de cuero en la matriz.

Se observa también que la resistencia a la tracción de la matriz (75 % - 25 %) punto 9 es mayor al punto 2 ($P < 0,05$), al aumentar el contenido de virutas la resistencia a la tracción disminuye, el punto 9 es estadísticamente igual a 4. La disminución de la resistencia a la tracción con virutas de cuero puede ser debido a la imperfección en la dispersión de las virutas y a la mala adhesión entre las virutas y la matriz. Como se mencionó anteriormente al trabajar con bajos contenidos de EVA se obtienen mejores propiedades de tracción esto se puede observar en la Figura 3.14 donde el mayor valor de resistencia a la tracción de la mezcla se obtiene con el tamaño de viruta retenido #30, a la concentración de 20 % y 40 % ($P < 0,05$) y con una matriz de 90 % - 10 % (PEAD - EVA). El efecto producido para estas mezclas es un aumento del 8,10 % y 10,24 % respectivamente en la resistencia a la tracción con respecto a su matriz, con lo cual se puede decir que las virutas de cuero influyen directamente en las propiedades.

En la Tabla 3.11, se observa el efecto producido para cada mezcla, la presencia de virutas de cuero en la matriz 90 % - 10 % para el retenido malla #30 aumenta el valor de resistencia a la tracción conforme aumenta la concentración de virutas de cuero en cambio para el retenido # 50 se observa una disminución de 7,86 % esto debido probablemente a puntos de fallos que se producen al introducir material de refuerzo en la matriz (Dikobe y Luyt, 2009, p. 197).

Tabla 3.11. Efectos producidos en los valores de resistencia a la tracción por la incorporación de virutas de cuero en su respectiva matriz (PEAD-EVA)

Concentración de PEAD-EVA (%)	Concentración de virutas de cuero (%)	Resistencia a la tracción (MPa)		Efecto producido	
		Retenido malla # 30	Retenido malla # 50	Retenido malla # 30	Retenido malla # 50
90 %-10 %	0	21,00	21,00	-	-
	20	22,70	19,35	Aumentó en 8,10 %	Disminuyó en 7,86 %
	40	23,15	21,50	Aumentó en 10,24 %	Aumento en 2,38 %
75 %-25 %	0	18,80	18,80	-	-
	20	16,60	17,00	Disminuyó en 11,70 %	Disminuyó en 9,57 %
	40	15,25	16,85	Disminuyó en 18,88 %	Disminuyó en 10,37 %

Para la matriz 75 % - 25 % tanto para el retenido #30 y #50 se produce una disminución en el valor de resistencia a la tracción ($P < 0.05$), esto debido a la mala interacción interfacial que existe al aumentar el contenido de EVA lo cual conducirá a una mala adhesión interfacial al incorporar virutas de cuero en la matriz (Faker et al., 2008, p. 1839).

En cuanto a la elongación a la rotura en la Figura 3.15 se puede apreciar que los materiales que contienen virutas de cuero presentan valores de elongación a la rotura estadísticamente menores a los de su matriz como se observa en el ANEXO VII, se puede observar también que pese a las variaciones de concentración de EVA y de tamaño de virutas los punto 4 ,7 y 8 son significativamente iguales así como los puntos 7 y 2; 2 y 5 y 5 y 1.

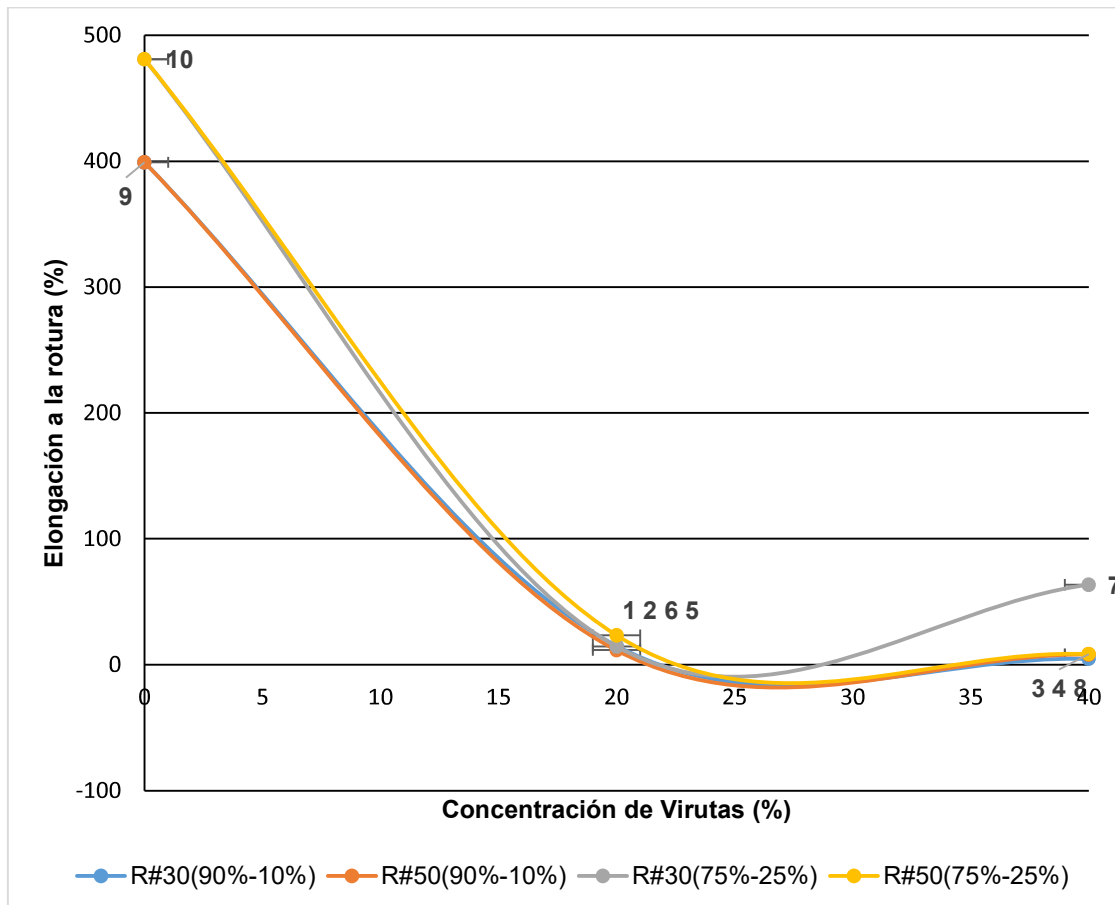


Figura 3.15. Efecto del contenido de virutas de cuero en la elongación a la rotura de los materiales compuestos con su respectiva matriz (PEAD-EVA)

En la Tabla 3.12 se observa que la presencia de virutas de cuero en la matriz termoplástica provoca una disminución aproximadamente del 98 % en la elongación a la rotura como ya se había mencionado anteriormente ($P < 0,05$), esta disminución es provocada debido a que las virutas provocan una disminución en la movilidad de las cadenas de la matriz termoplástica, la mejor adherencia entre las virutas de cuero y la matriz juegan un papel importante en la disminución de la tenacidad que tienen los materiales compuestos a alargarse. El fallo del material es causado por la fractura de la interface que por la capacidad de extraer las fibras de la matriz (Madera et al., 2002, p. 1002).

Tabla 3.12. Efectos producidos en los valores de elongación a la rotura por la incorporación de virutas de cuero en su respectiva matriz (PEAD-EVA)

Concentración de PEAD-EVA (%)	Concentración de virutas de cuero (%)	Elongación a la rotura (%)		Efecto producido	
		Retenido malla # 30	Retenido malla # 50	Retenido malla # 30	Retenido malla # 50
90%-10%	0	399	399	-	-
	20	15	11,55	Disminuyó en 96,24%	Disminuyó en 97,11%
	40	4,6	8,09	Disminuyó en 98,85%	Disminuyó en 97,97%
75%-25%	0	481	481	-	-
	20	14,40	23,30	Disminuyó en 97,01%	Disminuyó en 95,16%
	40	8,78	8,45	Disminuyó en 98,17%	Disminuyó en 98,24%

En la Figura 3.16 se observa que los materiales con virutas de cuero presentan valores de dureza mayores que los de su matriz.

Obteniéndose el mayor valor con un tamaño de viruta retenido #30, a la concentración de 40 % y con una matriz de 90 % - 10 % (PEAD-EVA) ($P < 0.05$) igual que para la resistencia a la tracción ver Anexo VII. Los puntos 9,7 y 6 son significativamente iguales es decir que al incorporar virutas de cuero no se obtiene un aumento en la dureza.

El efecto producido para esta mezcla es un aumento del 13,14 % en la dureza con respecto a su matriz como se observa en la Tabla 3.13, a partir de lo cual se puede considerar que las virutas de cuero influyen positivamente en los valores de dureza del material de forma significativa.

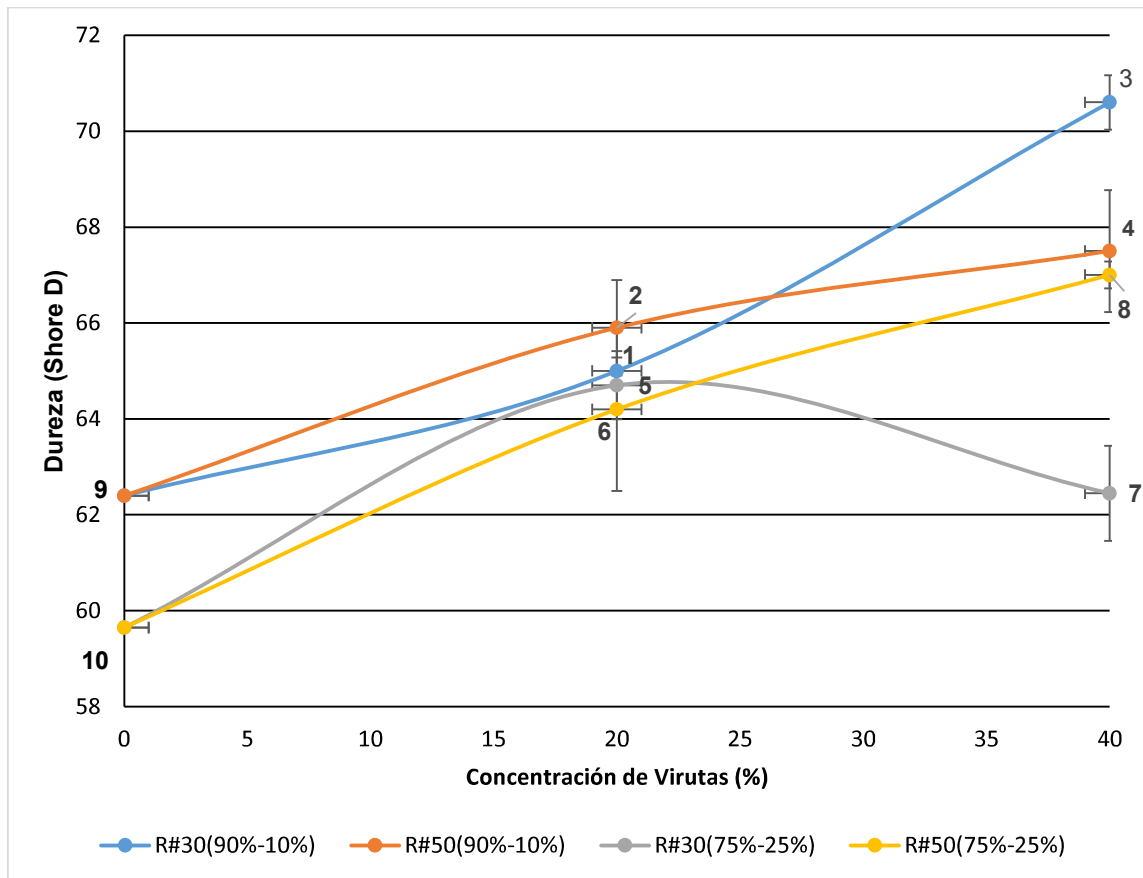


Figura 3.16. Efecto del contenido de virutas de cuero en la dureza de los materiales compuestos con su respectiva matriz (PEAD-EVA)

Es decir que las virutas de cuero actúan como fibras de refuerzo ya que incrementan sus propiedades mecánicas tanto de resistencia a la tracción como de dureza, además al ser partículas macroscópicas la carga aplicada al material es compartida entre la matriz y las virutas, este aumento en la resistencia ocurre debido a la capacidad de carga que poseen las virutas y a la buena unión entre las virutas y la matriz (Groover, 2007, p. 181).

Según Dikobe y Luyt (2009) un material que tiene una alta resistencia a la tracción y alargamiento significa que el material es fuerte, pero frágil, esto es típico de materiales compuestos altamente cargados, este criterio se ajusta para el material con virutas obtenidas con la matriz PEAD -EVA (90 % - 10 %) (p. 193).

Tabla 3.13. Efectos producidos en los valores de dureza (Shore D) por la incorporación de virutas de cuero en su respectiva matriz (PEAD-EVA)

Concentración de PEAD-EVA (%)	Concentración de virutas de cuero (%)	Dureza (Shore D)		Efecto producido	
		Retenido malla # 30	Retenido malla # 50	Retenido malla # 30	Retenido malla # 50
90 %-10 %	0	62,40	62,40	-	-
	20	65,00	65,90	Aumentó en 4,17 %	Aumentó en 5,61 %
	40	70,60	67,50	Aumentó en 13,14 %	Aumentó en 8,17 %
75 %-25 %	0	59,65	59,65	-	-
	20	64,70	64,20	Aumentó en 8,47 %	Aumentó en 7,63 %
	40	62,45	67,00	Aumentó en 4,69 %	Aumentó en 12,32 %

Se sabe que el material de carga tiene un papel importante en la determinación de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos ya que estos pueden actuar como rellenos o refuerzos.

Uno de los factores principales que afectan las propiedades mecánicas del material reforzado es la adhesión interfacial de las virutas y la matriz; una región interfacial fuerte aumentará la eficiencia de la transferencia de la tensión de la matriz con los componentes de refuerzo (Groover, 2007, p. 185). Por tanto, las virutas de cuero para las mezclas con matriz (90 % - 10 %) actúan como refuerzos ya que proporcionan una excelente resistencia y una buena adherencia de ellas con la matriz, garantizando una alta calidad del material compuesto.

3.3.1 EVALUACIÓN DEL MEZCLADO DISPERSIVO DISTRIBUTIVO

Para este análisis se evaluó visualmente las placas con imágenes obtenidas por un microscopio óptico y a simple vista de cada una de las composiciones. Para el análisis a simple vista la evaluación de la distribución se relacionará con la

uniformidad del color de las placas. En todas las placas obtenidas el color de la superficie fue uniforme, la influencia del tamaño de viruta no es determinante en el color de las placas tal y como se puede observar en la Figura 3.17 y 3.18, pero al aumentar la concentración de viruta el color de la mezcla se torna más oscuro

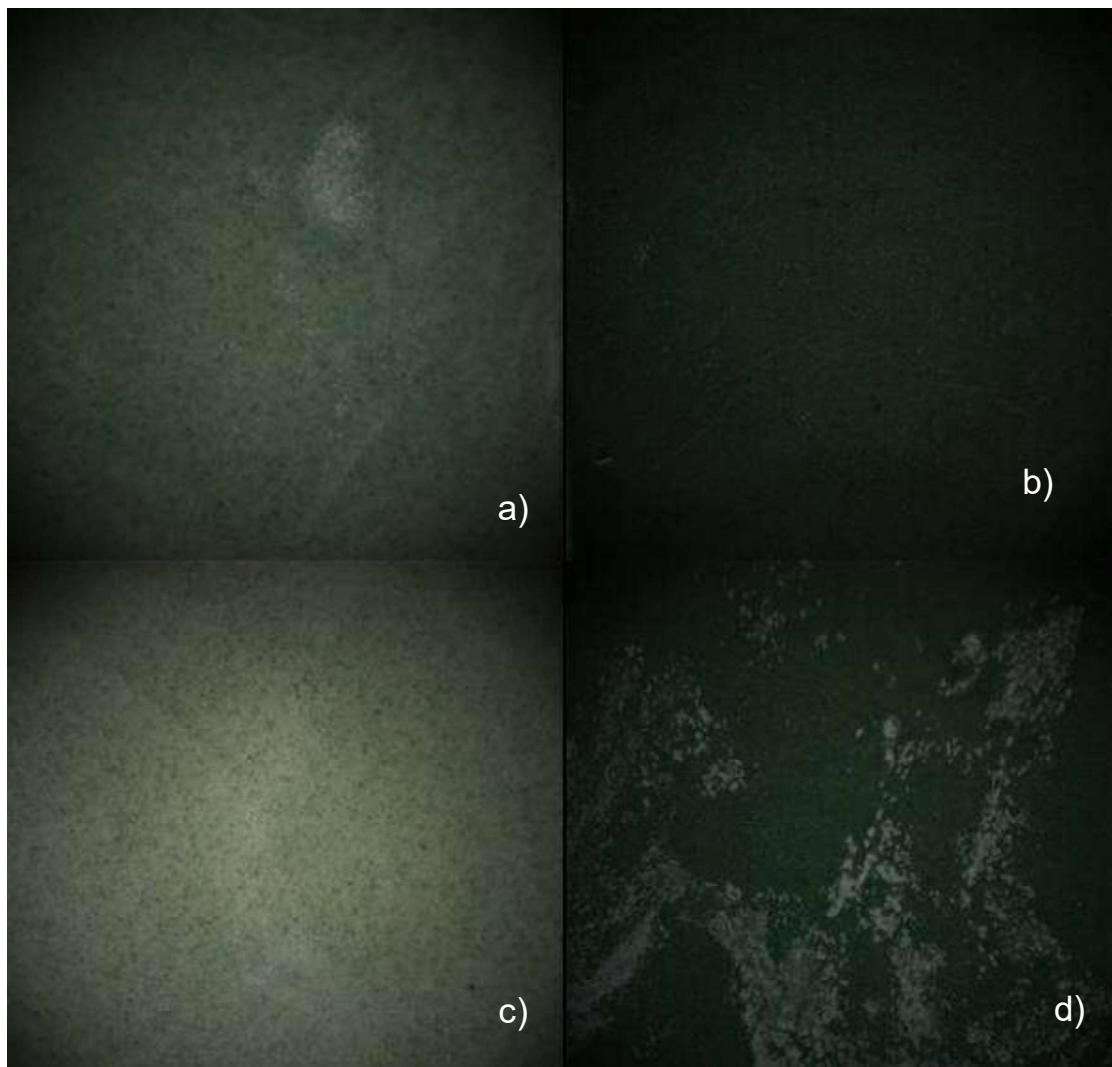


Figura 3.17. Imágenes de las composiciones: a) retenido #30, 20 % viruta, 10 % EVA; b) retenido #30, 40 % viruta, 10% EVA; c) retenido #50, 20 % viruta, 10 % EVA; d) retenido #50, 40 % viruta, 10 % EVA.

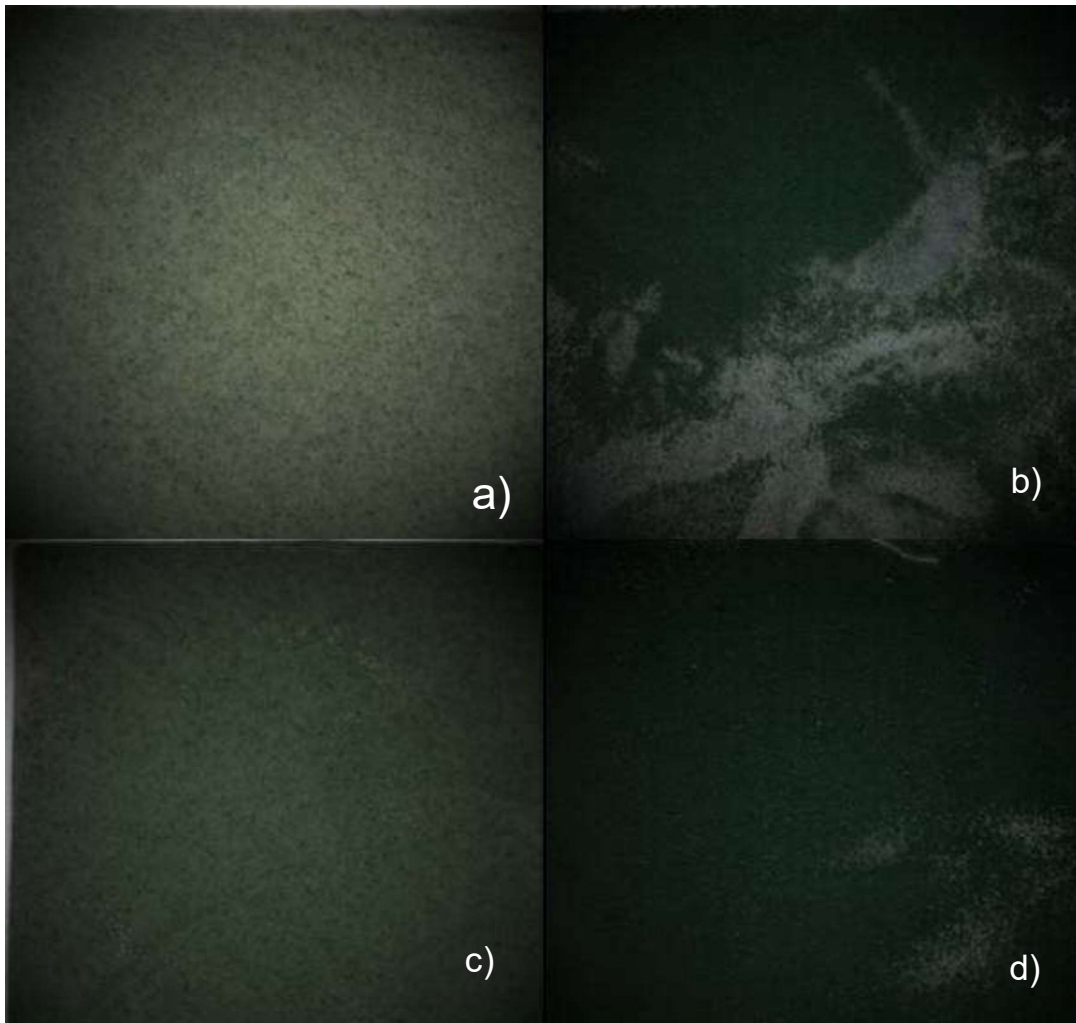


Figura 3.18. Imágenes de las composiciones: a) retenido #50, 20 % viruta, 25 % EVA; b) retenido #50, 40 % viruta, 25 % EVA; c) retenido #30, 20 % viruta, 25 % EVA; d) retenido #30, 40 % viruta, 25 % EVA

Para la dispersión de las placas se analizaron imágenes obtenidas del microscopio óptico. En la Figura 3.19 se observa las mezclas que contienen 10 % de EVA en la matriz, las que contienen tamaños de viruta retenido #30 en la parte superior y las de tamaño retenido #50 en la parte inferior. En las placas con el menor tamaño de viruta se comprueba una buena distribución de la mezcla y al mismo tiempo se observa una buena dispersión con pocas zonas de conglomerados en ambas placas. En las placas con tamaño de retenido #50 se observa que la distribución heterogénea en comparación con las placas de tamaño de retenido #30, siendo notable este descenso en la imagen de la izquierda que corresponde a una

composición con un 20 % de virutas de cuero, la dispersión para estas placas disminuye y se puede mirar algunos conglomerados en las dos imágenes.

En la Figura 3.20 se observa las placas con composición de 25 % de EVA en la matriz. Las imágenes superiores (a y b) corresponde a un tamaño de retenido #50, en estas se puede observar una distribución baja pero con un dispersión aceptable, se observa que no tienen muchos conglomerados, pero en ciertas partes la presencia de virutas es limitada. Con tamaño de retenido #30, las imágenes inferiores (c y d), las virutas se ubican casi en la periferia de la imagen, por tal razón la distribución disminuye en referencia a las de menor tamaño. La dispersión aumenta ya que el número de conglomerados disminuye.

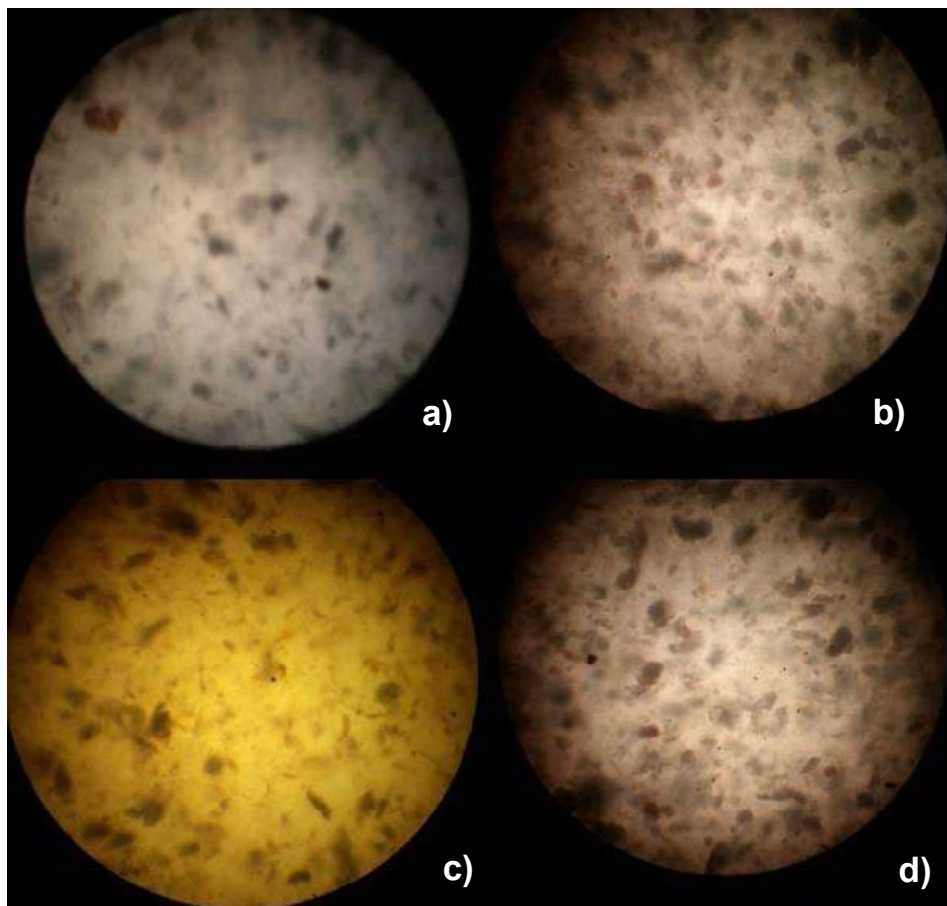


Figura 3.19. Imágenes del microscopio óptico de las composiciones: a) Retenido #30, 20 % viruta, 10 % EVA; b) Retenido #30, 40 % viruta, 10% EVA; c) Retenido #50, 20 % viruta, 10 % EVA.; d) Retenido #50, 40 % viruta, 10 % EVA

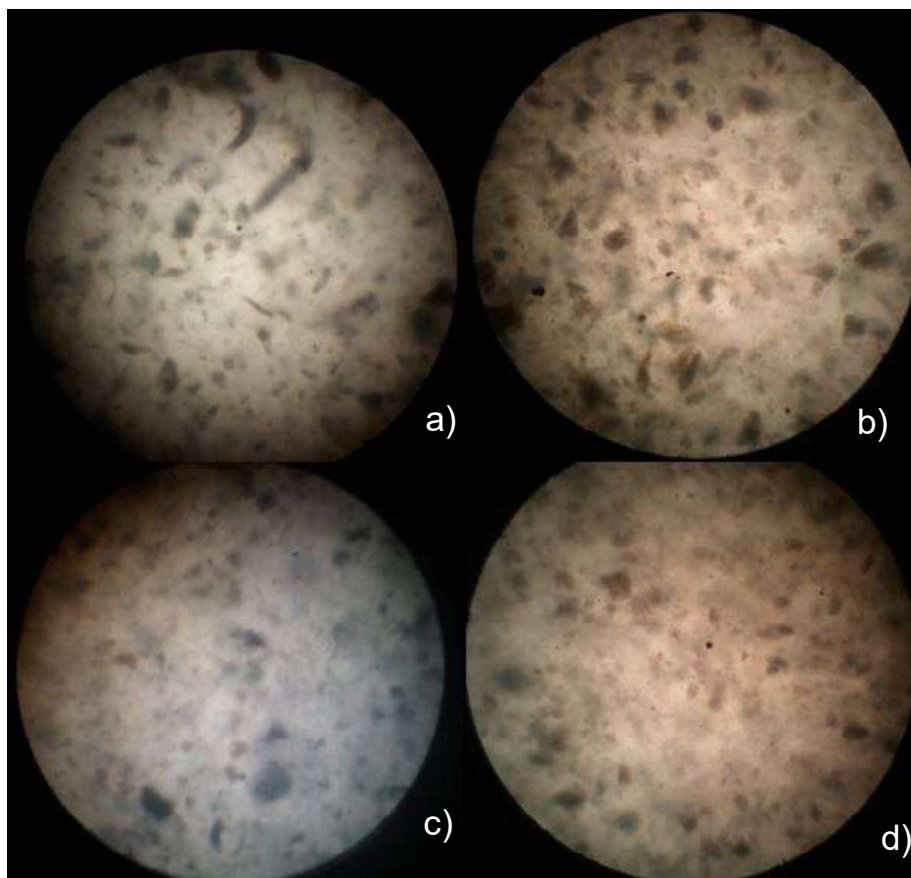


Figura 3.20. Imágenes del microscopio óptico de las composiciones: a) retenido #50, 20 % viruta, 25 % EVA; b) retenido #50, 40 % viruta, 25 % EVA; c) retenido #30, 20 % viruta, 25 % EVA; d) retenido #30, 40 % viruta, 25 % EVA

3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se realizó el análisis de microscopía electrónica de barrido para los materiales compuestos tanto del 20 % como de 40 % de concentración de virutas de cuero con tamaños de virutas del retenido # 30 con concentración del 10 % de EVA que fueron los materiales que mejores propiedades mecánicas presentaron. Las imágenes obtenidas a través de este análisis están a 80, 200, 900 aumentos como se pueden observar en las siguientes figuras.

La interfase tiene propiedades únicas en cada material, por lo que el análisis es fundamental en los diferentes casos, una forma de caracterizar la interfase de un material compuesto es analizar la superficie creada en su fractura mediante

microscopía electrónica de barrido. La microscopía electrónica de barrido nos permite explicar la adhesión entre las virutas de cuero y la matriz en los materiales compuestos.

En la Figura 3.21 y Figura 3.23 se puede observar que las virutas de cuero está estrechamente unido a la matriz del material compuesto ya que se puede observar que no presentan vacíos entre ellas lo que nos indica que hay una buena adhesión interfacial entre las virutas y la matriz, es generalmente difícil conseguir una buena adhesión entre una matriz termoplásticas y fibras naturales debido a las diferentes propiedades químicas y físicas de las fibras hidrófilas y matrices termoplásticas hidrófobas (Ambrósio et al., 2011, p. 780)

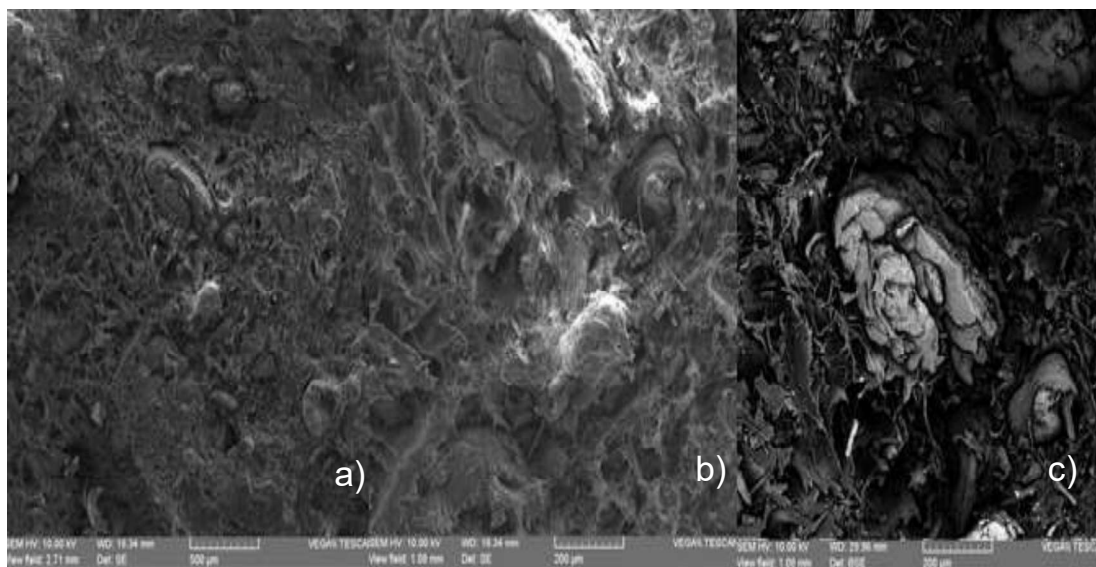


Figura 3.21. Resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido del material compuesto de retenido #30, 20 % viruta y 10 % EVA. a) 80 aumentos, b) 200 aumentos (SE), c) 200 aumentos (BSE)

La buena adhesión se debe también a que tienen superficies rugosas, cuyas superficies rugosas hacen que se adhiera mejor a la matriz (Miravete, 2012, p. 101). También podemos observar que en la Figura 3.21 c) no se muestran huecos formados alrededor de la viruta, cuando las fibras presentan buena adhesión con la matriz no se separan de la mismas por lo tanto no se forman huecos alrededor de las fibras estos actúan como puntos de concentración de estrés y serán los

responsables de la propagación de la fractura durante los ensayos mecánicos (Akovali, 2001, p. 23)

Como se observa hay una adhesión adecuada entre las virutas de cuero y la matriz por lo tanto hay una distribución uniforme de la carga entre ellas como consecuencia de esto se logró mejorar algunas propiedades mecánicas.

En la Figura 3.22 se observa una gran área de contacto entre las virutas y la matriz provocando una buena adhesión así como también se puede observar una mayor cantidad de virutas distribuidas en la matriz del material (Figura 3.20 a)) lo que permitirá que la unión virutas-matriz soporte la carga; en general se puede observar que las virutas de cuero se encuentran fuertemente adheridas a la matriz con lo cual se explica el incremento en las propiedades mecánicas, específicamente en la resistencia a la tracción y la dureza, también una mejor adherencia entre la fibra y la matriz juega un papel importante en la disminución de la tenacidad que tiene los materiales compuestos a alargarse. (Madera et al., 2002, p. 1002)

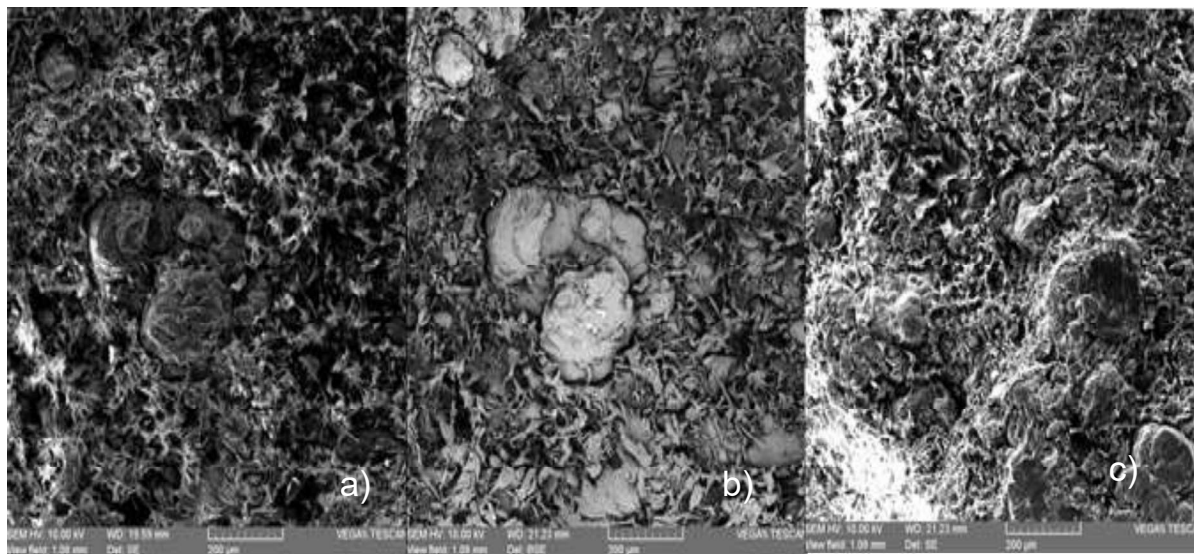


Figura 3.22. Resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido del material compuesto de retenido #30, 40 % viruta y 10 % EVA. a) 200 aumentos (BSE) y b) 200 aumentos (SE) y c) 200 aumentos (SE)

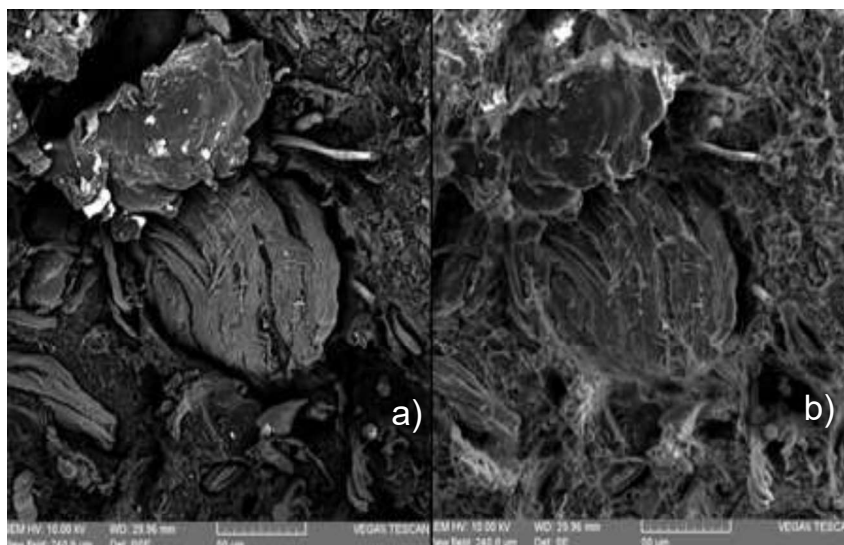


Figura 3.23. Resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido del material compuesto de retenido #30, 20 % viruta y 10% EVA. a) 900 aumentos (BSE), b) 900 aumentos (SE).

3.3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

Las variables de respuesta para cada combinación determinada por el diseño experimental propuesto corresponden a: Resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza (Shore D). Las combinaciones se muestran en el ANEXO VIII.

3.3.3.1 Análisis de varianza

Se realizó un análisis de varianza, para determinar la variabilidad de los valores de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza (Shore D) del material obtenido para cada uno de los factores estudiados. Se comprobó la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental a través de la determinación de los valores-P, valores menores a 0,05 prueban la significancia estadística de un factor.

El análisis de varianza para los valores de resistencia a la tracción se muestra en la Tabla 3.14, para los valores de elongación a la rotura en la Tabla 3.15 y para los valores de dureza en la Tabla 3.16 .Se observa que para los valores de tracción se tiene 5 valores-P menores que 0,05: Tamaño de virutas, concentración de EVA e interacciones entre tamaño de virutas y concentración de virutas, tamaño de virutas y concentración de EVA y concentración de virutas y concentración de EVA. Para los valores de elongación a la rotura se tiene igualmente 5 efectos significativos: tamaño de viruta, concentración de viruta, concentración de EVA, interacciones entre tamaño de viruta y concentración de EVA e interacción entre concentración de virutas y concentración de EVA. Finalmente para los valores de dureza (Shore D) se tiene 4 efectos significativos: concentración de viruta, concentración de EVA, interacciones entre tamaño de viruta y concentración de EVA e interacción entre concentración de virutas y concentración de EVA.

Tabla 3.14. Análisis de varianza para los valores de resistencia a la tracción

		Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES	A: Tamaño de virutas de cuero	0,0000
	B: Concentración de virutas de cuero	0,0940
	C: Concentración de EVA	0,0000
INTERACCIONES	AB	0,0000
	AC	0,0000
	BC	0,0000

Además, se puede apreciar que los valores de tracción no se ven afectados por los cambios en los valores de concentración de viruta, también se observa que los valores de dureza no se ven afectados por los cambios en los valores de tamaño de viruta, a diferencia de los valores de resistencia a la elongación que se ven afectados por los cambios de los tres factores. No obstante en los tres casos las interacciones entre tamaño de viruta y concentración de EVA y entre concentración

de virutas y concentración de EVA son importantes, es decir que el efecto de un factor cambia según sean los niveles del otro factor, y esto incide sobre el valor de resistencia a la tracción, elongación y dureza.

Tabla 3.15. Análisis de varianza para los valores de elongación a la rotura

		Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES	A: Tamaño de virutas de cuero	0,0060
	B: Concentración de virutas de cuero	0,0000
	C: Concentración de EVA	0,0000
INTERACCIONES	AB	0,4483
	AC	0,0066
	BC	0,0342

Tabla 3.16. Análisis de varianza para los valores de dureza (ShoreD)

		Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES	A: Tamaño de virutas de cuero	0,6588
	B: Concentración de virutas de cuero	0,0000
	C: Concentración de EVA	0,0000
INTERACCIONES	AB	0,8498
	AC	0,0008
	BC	0,0008

Con lo mencionado previamente, el tamaño de virutas de cuero, la concentración de virutas de cuero y la concentración de EVA tienen influencia sobre las propiedades mecánicas: resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza.

3.3.3.2 Análisis de los factores e interacciones significativas sobre los valores de las propiedades mecánicas

En la Figura 3.24 se presentan los efectos principales del tamaño de virutas de cuero y concentración de EVA para los valores de resistencia a la tracción. Para los niveles de tamaño de viruta se observa que la resistencia a la tracción aumenta con el mayor tamaño de viruta 1 que corresponde al retenido malla # 30 (600-850 μ m) lo que sugiere que a mayor tamaño de viruta mayor es la capacidad de compenetrarse en la matriz. En cambio para la concentración de EVA se tiene que al aumentar la concentración de EVA disminuye la resistencia a la tracción lo cual guarda relación con lo expuesto por Chen et al (2014) y Faker et al (2008), quienes enuncian que los valores óptimos de resistencia a la tracción se consigue al trabajar con mezclas ricas en polietileno.

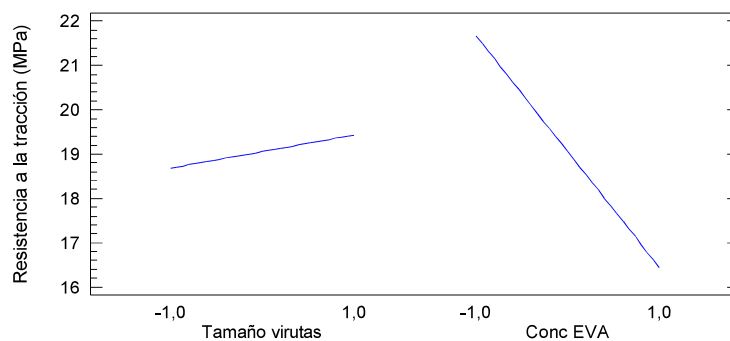


Figura 3.24 Efectos principales para los valores de resistencia a la tracción

En la Figura 3.25 se presentan los efectos principales del tamaño de virutas de cuero, concentración de virutas de cuero y concentración de EVA sobre la propiedad mecánica de elongación a la rotura. Se observa que el tamaño de viruta presenta un comportamiento contrario al obtenido para la resistencia a la tracción, ya que a mayor tamaño de viruta menor elongación se consigue. Para la concentración de virutas de cuero se aprecia que la elongación a la rotura disminuye al aumentar la concentración de virutas, debido a que las virutas de cuero actúan como puntos de defecto que restringen la movilidad de las cadenas de la matriz. (Dikobe y Lut, 2009, p. 197).

Por otro lado para las concentraciones de EVA se aprecia que la elongación a la rotura aumenta con el aumento de contenido de EVA contrario a lo obtenido para la resistencia a la tracción ya que al aumentar la resistencia a la tracción, se reduce la movilidad de las cadenas y por lo tanto se reduce la elongación (Chen, Zou y Liang, 2014, p. 471).

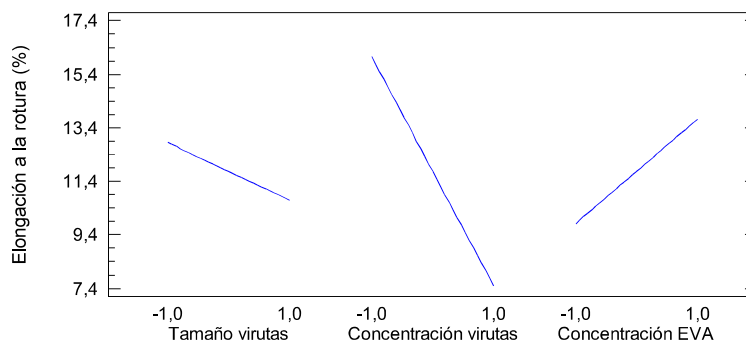


Figura 3.25. Efectos principales para los valores de elongación a la rotura

En la Figura 3.26 se presentan los efectos principales de la concentración de viruta y concentración de EVA sobre la propiedad mecánica de dureza (Shore D). Se observa que al aumentar la concentración de virutas se obtiene un mayor valor de dureza, lo que no sucede al aumentar la concentración de EVA ya que el valor de dureza disminuye. La dureza del material es una propiedad que varía de acuerdo a la cantidad y tipo de carga empleada (Besednjak, 2005, p. 39).

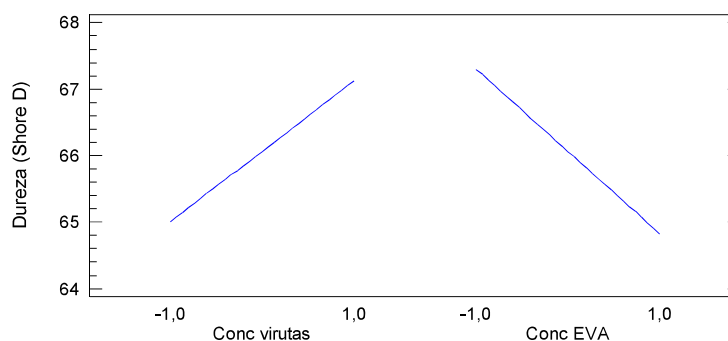


Figura 3.26. Efectos principales para los valores de dureza (Shore D)

En la Figura 3.27 se presenta las interacciones entre el tamaño de viruta y concentración de virutas para los valores de resistencia a la tracción. Se observa que si se elige trabajar con tamaños de viruta -1 (retenido #50) se obtiene el mayor valor de resistencia a la tracción cuando la concentración de virutas es 1(40 %), en

cambio para el tamaño de viruta 1 (retenido #30) se obtiene el mayor valor cuando la concentración de viruta es -1 (20 %).

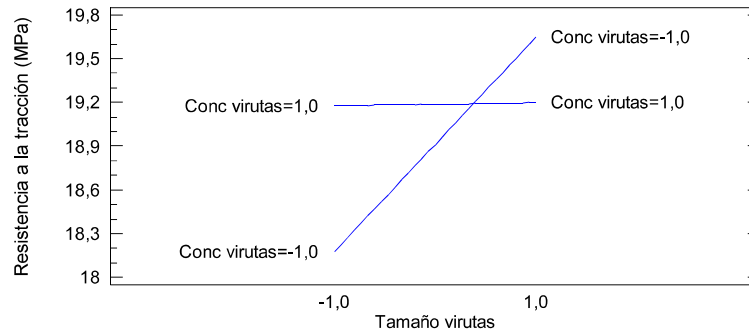


Figura 3.27. Interacción entre el tamaño de viruta y la concentración de virutas para los valores de resistencia a la tracción

En la Figura 3.28, Figura 3.29 y Figura 3.30 se observa la interacción entre el tamaño de viruta y concentración de EVA para los valores de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza (ShoreD). Se percibe que si se elige trabajar con cualquier tamaño de virutas (retenido #30 o retenido # 50) se obtiene un mayor valor de tracción y dureza cuando la concentración de EVA es menor (10 %). Mientras que para la elongación a la rotura el mayor valor se obtiene cuando la concentración de EVA corresponde al mayor nivel (25 %). Siendo la concentración de EVA del 10 % la que presento mejores resultados, tanto para los valores de resistencia a la tracción como para la dureza.

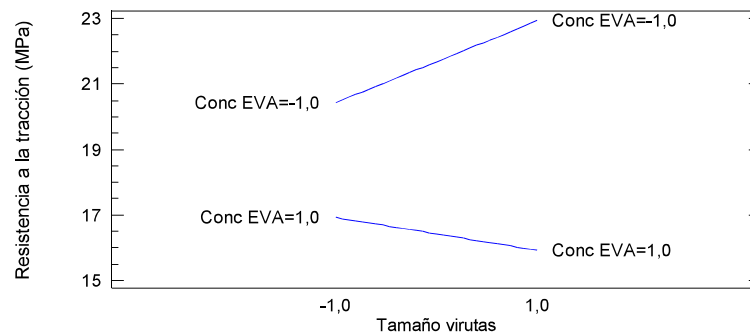


Figura 3.28. Interacción entre el tamaño de viruta y la concentración de EVA para los valores de resistencia a la tracción

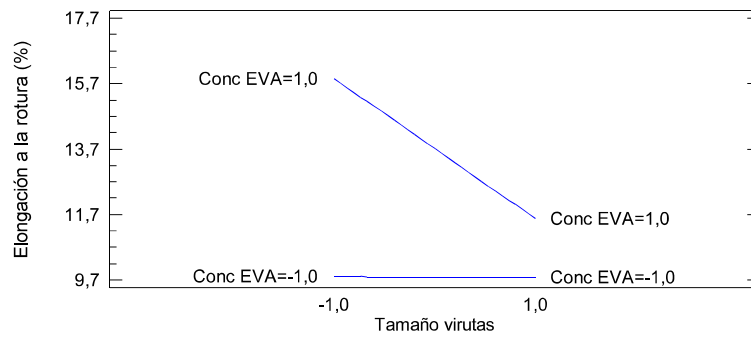


Figura 3.29. Interacción entre el tamaño de viruta y la concentración de EVA para los valores de elongación a la rotura

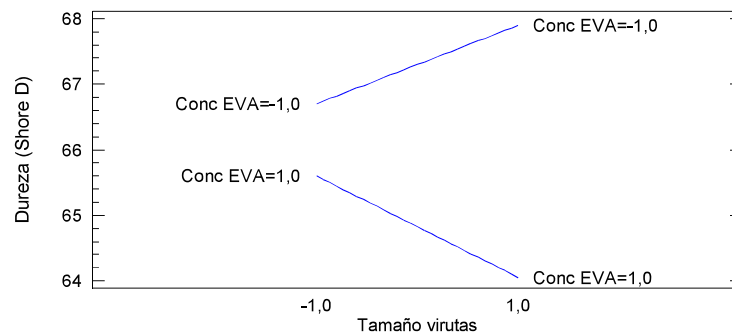


Figura 3.30. Interacción entre el tamaño de viruta y la concentración de EVA para los valores de dureza (Shore D)

En la Figura 3.31, Figura 3.32 y Figura 3.33 se observa la interacción entre la concentración de viruta y concentración de EVA para los valores de resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza (ShoreD). Se observa que si se elige trabajar con la concentración de virutas 1 (40 %), se obtiene el mayor valor de resistencia a la tracción y dureza cuando la concentración de EVA es -1 (10 %), lo mismo sucede con la menor concentración de viruta. Mientras que para la elongación a la rotura, el mayor valor se obtiene cuando la concentración del EVA corresponde al mayor valor (25 %) tanto para la concentración de virutas de -1 y 1. Como se mencionó anteriormente la concentración de EVA al 10 % presentó los mejores resultados en las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción y dureza.

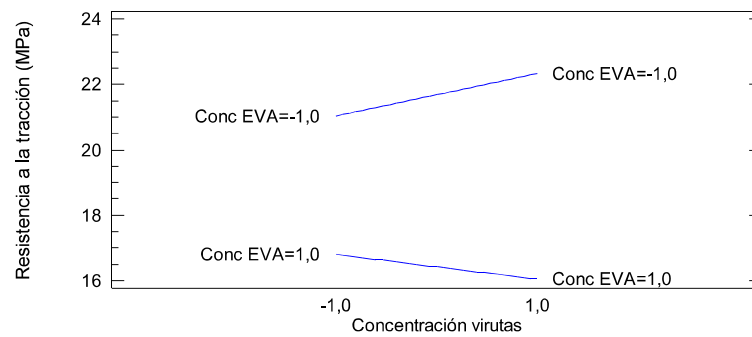


Figura 3.31. Interacción entre la concentración de viruta y la concentración de EVA para los valores de resistencia a la tracción

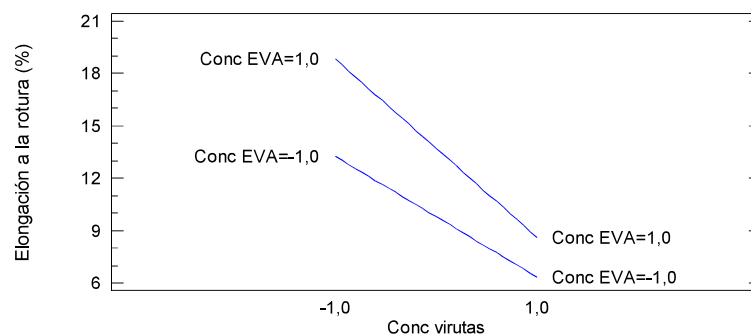


Figura 3.32. Interacción entre la concentración de viruta y la concentración de EVA para los valores de elongación a la rotura

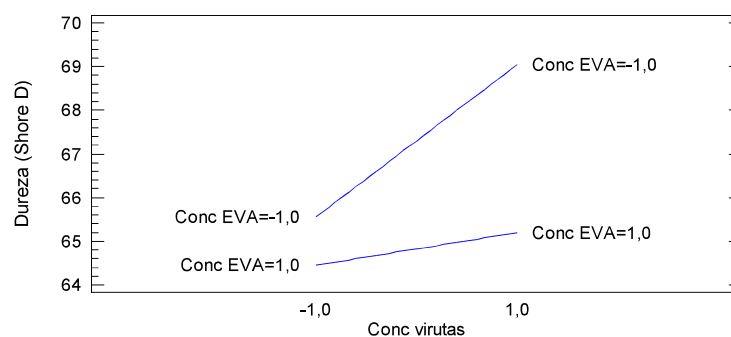


Figura 3.33. Interacción entre la concentración de viruta y la concentración de EVA para los valores de dureza (Shore D)

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

En la caracterización de las virutas de cuero se determinó que las virutas requerían un secado previo, por distribución de tamaños se seleccionó los retenidos #30 y #50, mediante la determinación de la densidad aparente se determinó que las virutas necesitaban agitación en las tolvas de alimentación y finalmente mediante TGA se determinó que no hubo riesgo de descomposición de las virutas en los procesos de extrusión e inyección.

Mediante índice de fluidez, DSC y TGA se logró caracterizar el polietileno de alta densidad (PEAD) y el etilen vinil acetato (EVA); se determinó que los índices de fluidez para el PEAD fue de 9,115 g/10 min y para el EVA fue de 6,201 g/10 min cuyos valores altos permitieron establecer su compatibilidad y un fácil procesamiento, se establecieron las temperaturas de fusión que permitieron establecer los perfiles de temperatura en la extrusora e inyectora y finalmente se determinó que no había riesgo de descomposición de los polímeros en el proceso de transformación.

El perfil de temperaturas con el que se procesó el material en la extrusora se determinó para las diferentes composiciones de mezcla entre el porcentaje de PEAD-EVA y virutas de cuero, se evidenció que el tamaño de virutas de cuero no influyó en la determinación del perfil de temperaturas.

Las velocidades de los husillos de la tolva secundaria 1, tolva secundaria 2 y del doble husillo se determinaron para cada composición de PEAD-EVA (90 %-10 % y 75 %-25 %) y para cada tamaño de virutas de cuero (retenido #30 y retenido #50).

El perfil temperaturas, la presión de inyección y la presión de mantenimiento encontradas para la inyección de los materiales fueron dependientes y diferentes para cada composición.

La máxima concentración de virutas de cuero que se logró en el proceso de esta investigación correspondió al 40 %, con porcentajes mayores a este no se logró procesar el material.

La incorporación de virutas de cuero en la matriz PEAD- EVA (90 %-10 %) mejoran las propiedades mecánicas: resistencia a la tracción y dureza, obteniendo con esto un material compuesto cuyas propiedades son superiores a las de la matriz termoplástica. Mientras que en la matriz PEAD-EVA (75 %-25 %) las virutas disminuyen las propiedades mecánicas con respecto a su matriz.

El material que presentó los mejores valores de dureza y resistencia a la tracción fue el material elaborado al 40 % de concentración de virutas, con un tamaño de retenido # 30 y con una concentración de 10 % de EVA, que equivale a un incremento de 10,24 % para la resistencia a la tracción y 13,14 % para la dureza (Shore D) respecto a la matriz.

La presencia de virutas de cuero en la matriz termoplástica influye negativamente en la elongación a la rotura registrando pérdidas significativas de 98 % de su propiedad.

4.2 RECOMENDACIONES

Mejorar las propiedades del material mediante el uso de agentes de acoplamiento para mejorar la unión entre las virutas de cuero y la matriz polimérica.

Realizar un estudio del comportamiento de los materiales cuando son expuestos al medio externo.

Realizar el análisis económico del proyecto para evaluar la factibilidad del proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Akovali, G. (2001). *Handbook of composite Fabrication*. Recuperado de <http://site.ebrary.com/lib/eprn/detail.action?docID=10236792>. (Abril, 2016).
2. Ambrósio, J., Lucas, A., Otaguro, H., y Costa, L. (2011). Preparation and Characterization of Poly (Vinyl Butyral)-Leather Fiber Composites. *Polymer Composites*, 32(1), 776-785. doi: 10.1002/pc.21099.
3. ASTM. (2010). *Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*. D2240 – 05. ASTM: Estados Unidos.
4. ASTM. (2010). *Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics*. D638 – 10. ASTM: Estados Unidos.
5. ASTM. (2010). *Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials*. D1895-96. ASTM: Estados Unidos.
6. ASTM. (2012). *Standard Test Methods for Volatile Matter (Moisture) of Leather by Oven Drying*. D3790 – 79. ASTM: Estados Unidos.
7. ASTM. (2012). *Standard Test Methods for Particle Size (Sieve Analysis) of Plastic Materials¹*. D1921-12. ASTM: Estados Unidos.
8. ASTM. (2013). *Standard Test Method for Melt Flow Rates Of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*. D1238-13. ASTM: Estados Unidos.
9. ASTM. (2013). *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative density) of Plastics by Displacement*. D792-13. ASTM: Estados Unidos.
10. ASTM. (2014). *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. E1131 – 08. ASTM: Estados Unidos.

11. ASTM. (2015). *Standard test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. D3418-15. ASTM: Estados Unidos.
12. Beltrán, M. y Marcilla, A. (2012). *Tecnología de polímeros* Recuperado de <http://iq.ua.es/TPO/Tema2.pdf> (Mayo, 2016).
13. Bernt, S., Erling, S. y Márquez, A. (2002). Thermal Degradation of EVA and EBA-A comparison. III. Molecular Weight Changes. *Journal of Applied Polymer Science*, 43(6), 1761-1771. doi: 10.1002 / app.1991.070430919.
14. Besednjak, A. (2005). *Materiales compuestos; Procesos de fabricación de embarcaciones*. Recuperado de <http://site.ebrary.com/lib/epnsp/detail.action?docID=11087883> (Abril, 2016).
15. Billmeyer, F. (1978). *Textbook of Polymer Science*. (3era. ed.). New York: Reverté.
16. Cedeño, A. (2006). *Aplicación del Melt Flow Index (MFI) en la industria de procesamiento de plásticos*. Recuperado de <http://www.rte.espol.edu.ec/index.php/tecnologica/article/view/205/148> (Mayo, 2016).
17. Chanda, M. y Roy, S. (2007). *Plastics Technology Handbook* (7ma ed.). Florida, EEUU: Taylor and Francis group.
18. Chen, Y., Zou, H., y Liang, M. (2014). Thermal, Rheological, Morphology and Mechanical Properties of High Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (HDPE/EVA) Blends. *Polymer Science*, 56(4), 465-471. doi: 10.1134/S0965545X14040026.
19. Dikobe, D. y Luyt A. (2009). Morphology and properties of polypropylene/ethylene vinyl acetate copolymer/wood powder blend

- composites. *Express Polymer Letters*, 3(3), 190-199. doi: 10.3144/expresspolymlett.2009.24.
20. Esparza, E. y Gamboa, N. (2008). *Contaminación debida a la industria curtiembre*. Recuperado de <http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/4756/4757> (Mayo , 2016).
21. Ehrenstein, G., Riedel, G. y Trawiel, P. (2004). *Thermal Analysis of Plastics Theory and Practice*. Munich: Hanser.
22. Faker, M., Razavi, M., Ghaffari, M., y Seyyedi, S. (2008). Rheology, morphology and mechanical properties of polyethylene/ ethylene vinyl acetate copolymer (PE/EVA) blends. *European Polymer Journal*, 44(1), 1834-1842. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.04.002.
23. FLACSO-MIPRO.12. (2011). Ropa de vestir de cuero para exportación. *Boletín mensual de análisis sectorial de MIPYMES*, 1(12), 2-3.
24. Groover, M. (2007). *Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas*. Recuperado de: <http://site.ebrary.com/lib/epnsp/reader.action?docID=10515063> (Abril, 2016).
25. Henderson, A. (1993). Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review. *Electrical Insulation Magazine*, 9(1), 30-38. doi: 10.1109/57.249923.
26. Hull, D. y Clyne, T. (2000). *An Introduction to Composite Materials*. Recuperado de: <http://es.slideshare.net/SubodhKumar56/d-hull-t-w-clyne-an-introduction-to-composite-materials-cambridge-solid-state-science-seriescambridge-university-press> (Mayo, 2016).
27. Madera, T., Aguilar, M., Márquez, A., y Vázquez, F. (2002). Production of Leather-like Composites Using Short Leather Fibers. II. Mechanical

- Characterization. *Polymer Composites*, 23(6), 991-1002. doi: 10.1002/pc.10495.
28. Mendez, R., Vidal, G., Lorber, K. y Márquez, F. (2007). *Producción limpia en la industria de curtiembre*.(2da.ed.). Santiago de Compostela, Universidad Santiago de Compostela.
29. Miravete, A. (2012). *Materiales Compuestos I*. Recuperado de <http://site.ebrary.com/lib/epnsp/detail.action?docID=11072394> (Abril, 2016).
30. Moral, A. (2007). *Materiales de última generación y materiales eficientes; Materiales Compuestos – Composites*. Recuperado de [https://portal.uah.es/portal/page/portal/GP_EPD/PG-MA-ASIG/PG-ASIG200637/TAB42359/Introducci%F3n%20Composites%20\(Alberto%20Moral%20%2B%20Marar%20Nogueira\).pdf](https://portal.uah.es/portal/page/portal/GP_EPD/PG-MA-ASIG/PG-ASIG200637/TAB42359/Introducci%F3n%20Composites%20(Alberto%20Moral%20%2B%20Marar%20Nogueira).pdf). (Mayo, 2016).
31. Mydul, M., Tofiq, A., Monimul, H., Gafur, M. y Hamidul, K. (2009). Mechanical Properties of Natural Fiber Containing Polymer Composites. *Polymer Plastic Technology and Engineering*, 48(3), 100-113. doi: 10.1080/03602550802539932.
32. Nishad, F., Raghava, R., y Balachandram, U. (2014). Effective Utilization of Solid Waste from Leather Industry. *Environmental Science and Technology*, 35(3), 593-613. doi: 10.1016/B978-0-444-63283-8.00023-5.
33. Peacock, A. (2000). *Handbook of polyethylene: structures, properties, and Applications*. Recuperado de goo.gl/0zWCTh (Mayo 2016).
34. Ramaraj, B. (2006). Mechanical and Thermal Properties of ABS and Leather Waste Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(5) ,3062-3066.doi: 10.1002 / app.24113.

35. Rojas, I. (1999). *Guía Técnica para la minimización de Residuos en Curtiembres*. Recuperado de <http://www.bvsde.paho.org/cdrom-repi86/fulltexts/bvsacd/scan/005343.pdf> (Mayo, 2016).
36. Schneirder, A., Flores, H., Gunst, E., y Rodi, E. (2008). *Aglomerados de Virutas de Cuero Propiedades Térmicas y Mecánicas*. Recuperado de <http://www.journals.unam.mx/index.php/aidis/article/view/14451/13787>. (Mayo, 2016).
37. Spiegel, J. (2014). *Cuestiones ambientales y de salud pública*. Recuperado de <http://site.ebrary.com/lib/epnsp/reader.action?docID=10625318> (Abril, 2016).
38. Stupenengo, F. (2011). *Materiales y materias primas: Materiales compuestos*. Recuperado de <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/materiales-compuestos.pdf> (Mayo, 2016).
39. Sundar, V., Raghavarao, J., Muralidharan. C., y Mandal. A. (2011). Recovery and Utilization of Chromium-Tanned Proteinous Wastes of Leather Making: A review. *Environmental Science and Technology*, 41(22), 2048 - 2075. doi:10.1080 / 10643389.2010.497434.
40. Wake, W. (2000). Theories of adhesion and uses of adhesives: a review. *Polymer*, 19(3), 291-307. doi: 10.1016/0032-3861(78)90223-9.
41. Wenwei, Z., Xiaoguang, Z., Li, Y., Yuefang, Z., y Jiazhen, S. (2000). Determination of vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymer by thermogravimetric analysis. *Polymer*, 35(15), 3348-3350. doi: 10.1016 / 0032-3861 (94) 90148-1.
42. Woebecken, W (2005). *Plastics Handbook for the technologist, engineer and user*. Munich: Hanser.

43. Yang, L., Liu, L., Wu, Y., Deng, L., Liu W., Ma, C., y Li, L. (2015). Thermal degradation Kinetics of leather fibers treated with fire-retardant malamine resin. *Journal Thermal Analisis and Calorimetry*, 123(1), 413-420.doi: 10.1007/s10973-015-4873-9.
44. Yuansen, L., Qi, W. y Li, L. (2014).Reuse of leather shaving as a reinforcing filler for poly (vinyl alcohol). *Journal of Thermoplastic Composite*, 13(17) ,1 - 17.doi: 10.1177/0892705713518794
45. Zhen, C., Pengfei, F., Hongmei. W., Shaoping, Z. y Shaojie, D. (2006).Property of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer in Melting Processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(22) ,2022 - 2026.doi: 10.1002/app.23767